

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis

Guilherme Luiz da Costa Lage

**CONVERSÃO CATALÍTICA DO GLICEROL EM POTENCIAIS ADITIVOS PARA
BIOCOMBUSTÍVEIS**

**Diamantina
2018**

Guilherme Luiz da Costa Lage

**CONVERSÃO CATALÍTICA DO GLICEROL EM POTENCIAIS ADITIVOS PARA
BIOCOMBUSTÍVEIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia em Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Luiz Barbosa dos Santos

Diamantina

2018

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecária Nathalia Machado Laponez Maia, CRB6 – 3002.

L174c Lage, Guilherme Luiz da Costa
 Conversão catalítica do glicerol em potenciais aditivos para
 biocombustíveis / Guilherme Luiz da Costa Lage. – Diamantina, 2018.
 178 p. : il., tabs.

 Orientador: Sandro Luiz Barbosa dos Santos

 Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis)
 - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri,
 Diamantina, 2018.

 1. Acetais - Catálise heterogênea. 2. Glicerol. 3. Solketal.
 4. Aditivos. 5. Biodiesel. I. Santos, Sandro Luiz Barbosa dos.
 II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e
 Mucuri.

CDD 662.88

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).


Guilherme Luiz da Costa Lage

CONVERSÃO CATALÍTICA DO GLICEROL EM POTENCIAIS ADITIVOS PARA BIOCOMBUSTÍVEIS

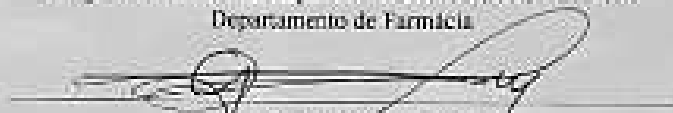
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do
Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para o título de
Doutor em Ciência e Tecnologia em Biocombustíveis

Orientador: Prof. Dr. Sandro Luiz Barbosa dos Santos

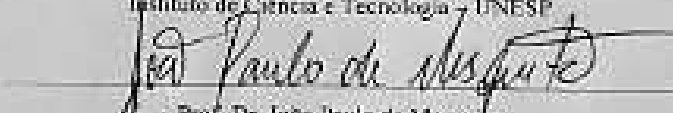
Data da aprovação: 12.03.2018



Prof. Dr. Sandro Luiz Barbosa dos Santos - Orientador
Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis - UFVJM
Departamento de Farmácia



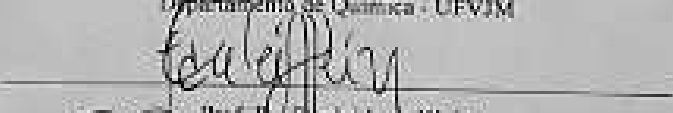
Prof. Dra. Gabriela Ramos Hurtado
Departamento de Engenharia Ambiental
Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP



Prof. Dr. João Paulo de Mesquita
Programa de Pós-Graduação em Química - UFVJM
Departamento de Química - UFVJM



Prof. Dr. Rodrigo Moreira Verly
Programa de Pós-Graduação em Química - UFVJM
Departamento de Química - UFVJM



Prof. Dr. Stanley Ivair Klein
Departamento de Química Geral e Inorgânica
Instituto de Química - UNESP

Diamantina
2017

"Após o acordo de Paris, usar carros elétricos com energia gerada a partir de combustíveis fósseis não é uma solução nos países industrializados. As soluções para esse problema passam pelo aumento de eficiência, uso de biocombustíveis (em que o Brasil poderia ser um líder e grande exportador mundial) e diversificação dos meios de transporte."

José Goldemberg

RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de um método de acetalização de polióis com cetonas e aldeídos em meio ácido sem aplicação de solventes seguida da conversão química de um dos acetais em aditivos para diesel/biodiesel. As reações de acetalização foram realizadas empregando-se um catalisador heterogêneo de baixo custo relativo, no qual grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) foram incorporados a uma matriz de sílica (SiO_2), oriunda de areia utilizada em construções. Este método foi aplicado com êxito para a obtenção de acetais cíclicos alifáticos. Dentre os acetais obtidos destaca-se a síntese do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol ou solketal que foi isolado com rendimento superior a 98%. Pelo exposto, o solketal foi utilizado na síntese de substâncias com potencial atividade como aditivos para a mistura diesel/biodiesel. Estas substâncias sintéticas foram submetidas aos testes de avaliação de desempenho e emissões em um motor-gerador diesel. Tais compostos foram diluídos na proporção de 0,1% v/v em óleo diesel comercial (S-10) contendo 8% de biodiesel. Os combustíveis aditivados assim produzidos mostraram potencial ação na redução de gases CO e CO_2 , na diminuição da temperatura de exaustão e do consumo específico em relação ao diesel comercial. A avaliação da capacidade antioxidante dos compostos sintetizados também foi avaliada valendo-se da voltametria cíclica. Utilizou-se como referência um antioxidante natural o ácido gálico. Os resultados mostraram que o composto sintético galato de solketila possui ação antioxidante superior ao ácido gálico, conferindo-lhe potencial aplicação como aditivo antioxidante.

ABSTRACT

This work describes the development of a method of acetalization of polyols with ketones and aldehydes in acidic medium free solvent application followed by the chemical conversion of one of the acetals into diesel / biodiesel additives. The acetalization reactions were carried out using a relatively low-cost heterogeneous catalyst, in which sulfonic groups ($-\text{SO}_3\text{H}$) were incorporated into a silica (SiO_2) matrix, derived from sand used in constructions. This method was successfully applied to obtain aliphatic cyclic acetals. Among the acetals obtained is the synthesis of (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methanol or solketal which was isolated in a yield higher than 98%. For the above, the solketal was used in the synthesis of substances with potential activity as additives for the diesel / biodiesel mixture. These synthetic substances were submitted to the performance and emission evaluation tests on a diesel engine-generator. The synthetic compounds were diluted in the proportion of 0.1% (v / v) in commercial diesel oil (S-10) containing 8% biodiesel. The added fuels thus produced showed a potential action in the reduction of CO and CO_2 gases, in the reduction of the exhaust temperature and the specific consumption in relation to commercial diesel. The evaluation of the antioxidant capacity of the synthesized compounds was also evaluated using cyclic voltammetry. A natural antioxidant or gallic acid was used as a reference. The results showed that the synthetic compound galactic solketal has antioxidant action superior to gallic acid, giving it potential application as an antioxidant additive.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Polióis utilizados nas sínteses dos acetais	34
Figura 2	Fluxograma da sequência dos procedimentos experimentais de síntese	35
Figura 3	Cronologia das aplicações de aditivos para combustíveis e óleo lubrificante	38
Figura 4	Antioxidantes fenólicos sintéticos BHA e BHT	43
Figura 5	Mecanismo geral de oxidação de compostos orgânicos	44
Figura 6	Mecanismo de degradação radicalar por oxidação dos FAME	45
Figura 7	Fases da degradação radicalar por oxidação dos FAME por unidade de tempo.	45
Figura 8	Reação de obtenção catalítica do solketal	50
Figura 9	Estrutura do glicerol monoleato (aditivo inibidor de oxidação)	51
Figura 10	Acetais cíclicos testados como aditivos anticongelantes (SILVA et al., 2010)	51
Figura 11	Estruturas do grupo carbonila (C=O) (A) vetor momento de dipolo μ e (B) cargas parciais (δ)	52
Figura 12	Estruturas da carbonila mostrando as faces enantiotópicas sujeitas ao ataque nucleofílico	54
Figura 13	Equações de formação de acetais a partir de aldeídos e álcoois	54
Figura 14	Formação de acetais cíclicos a partir da cicloexanona com os dióis etilenoglicol e neopentilglicol	55
Figura 15	Acetalização regioseletiva do butano-1,2,4-triol	56
Figura 16	Síntese do solketal em catálise homogênea	57
Figura 17	Descrição do modo de complexação do hemiacetal com sílica ácida – SiO ₂ -SO ₃ H com a formação do produto cinético a partir da forma W, do produto termodinâmico a partir da forma Foice e do estado de transição de seis átomos na catálise ácida homogênea	60
Figura 18	Reação de obtenção do biodiesel	62
Figura 19	Fase de compressão em um cilindro de um motor a diesel	63
Figura 20	Representação do movimento do cilindro em um motor quatro tempos a diesel	64
Figura 21	Voltamogramas cíclicos para quercetina 1,0 mmol L ⁻¹ sobre o CPE/PVP em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6,0), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (a) 1º ciclo e (b) 2º ciclo (PIOVESAN, 2014)	67
Figura 22	Estruturas químicas do ácido gálico e do galato de propila	68
Figura 23	Mecanismo de oxidação em meio aquoso GUNCKEL et al, 1998)	68
Figura 24	Estruturas químicas dos acetais cíclicos obtidos na Série S1	74
Figura 25	Estruturas químicas dos acetais cíclicos obtidos na Série S2	74
Figura 26	Estruturas químicas dos acetais cíclicos obtidos na Série S3	75
Figura 27	Estruturas químicas dos acetais cíclicos obtidos na Série S4	75
Figura 28	Montagem do aparato para as reações de obtenção dos acetais cíclicos	76
Figura 29	Reação de condensação entre o glicerol e a cicloexanona; o produto de	87

acetalização (31) e os produtos de autocondensação da cicloexanona (condensação aldólica) (31a) e (31b).

Figura 30	Aparato de secagem do tipo <i>Abdehalden</i>	88
Figura 31	Esquema do aparato utilizado para os ensaios de desempenho e emissão	90
Figura 32	Fluxograma da dinâmica dos ensaios de desempenho e emissões	92
Figura 33	Representação esquemática da célula eletroquímica	93
Figura 34	Cromatograma de CG -EM do bruto da reação de acetalização (S1-R1). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL.	97
Figura 35	Espectro de massas IE (70 eV) do t _r 34,92 min (16). À direita o esquema proposto para o mecanismo de fragmentação do acetal (16)	97
Figura 36	Espectro de massas IE (70 eV) do t _r 34,92 min (15). À direita o esquema proposto para o mecanismo de fragmentação do acetal (15)	98
Figura 37	Espectro na região do IV do acetal (16)	98
Figura 38	Espectro de RMN de ¹ H do acetal (15) e expansões (300 MHz, CDCl ₃)	99
Figura 39	Cromatograma de CG -EM do bruto da reação de acetalização (S1-R3). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL	100
Figura 40	Espectro de massas IE (70 eV) do produto de t _r 37.99 min a partir do bruto da reação de acetalização (S1- R3)	101
Figura 41	Espectro de massas IE (70 eV) do produto de t _r 39.12 min a partir do bruto da reação de acetalização (S1 – R3)	101
Figura 42	Proposta de mecanismo de fragmentação dos acetais 18 e 19	102
Figura 43	Espectro na região do IV dos acetais (18) e (19) provenientes da série S1 – R3	102
Figura 44	(A) Espectro de RMN de ¹ H do acetal (18) e (B) da área expandida (300 MHz, CDCl ₃)	103
Figura 45	Cromatograma de CG -EM do bruto da reação de acetalização (S1-R4). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL	105
Figura 46	Espectro de massas IE (70 eV) do t _r 56,14 min a partir do bruto da reação de acetalização (S1 – R7) e mecanismo proposto de fragmentação	105
Figura 47	Espectro na região do IV do acetal (20) proveniente da série S1 – R4	106
Figura 48	Cromatograma de CG -EM do bruto da reação de acetalização (S2-R1).	109

	Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifênica – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL	
Figura 49	Espectro de massas IE (70 eV) do produto com o t _r de 19,23 min a partir do bruto da reação de acetalização (série 2 / reação 4) interpretado. Em destaque proposta do mecanismo de fragmentação do acetal (21) S2 – R1	109
Figura 50	Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (S2-R3). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifênica – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL	111
Figura 51	Espectro de massas IE (70 eV) do produto com o t _r de 23,70 min a partir do bruto da reação de acetalização (S2 – R3)	111
Figura 52	Proposta de mecanismo de fragmentação do acetal (23) com o t _r 23,68 min (S2 – R3)	112
Figura 53	Espectro na região do IV do acetal (26) proveniente de S2-R3	112
Figura 54	Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (S2-R4). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifênica – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL.	114
Figura 55	Espectro de massas IE (70 eV) do (27a) t _r 4,12 min e do (27b) t _r 5,73 min a partir do bruto da reação de acetalização (S2 – R4) . Os produtos foram identificados pela biblioteca NIST 2.0.	115
Figura 56	Espectro de massas IE (70 eV) do produto com o t _r de 44,97 min a partir do bruto da reação de acetalização (S2 – R4) . À direita proposta do mecanismo de fragmentação do acetal (24)	115
Figura 57	Estruturas químicas dos acetais obtidos na série S2 ; entre parênteses os respectivos rendimentos	116
Figura 58	Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (S3-R1). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifênica – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, duas injeções de 2 µL	119
Figura 59	A) Espectros de massas IE (70 eV) do produto com o t _r de 6,99 min e (B) com o t _r de 7, 96 min; a partir do bruto da reação de acetalização (S3 –	119

	R1)	
Figura 60	Espectro de RMN de ^1H do acetal (25) proveniente da série S3-R1 (CDCl ₃ , 300 MHz)	120
Figura 61	Seção expandida do espectro de RMN de ^1H do acetal (25) proveniente da série S3 – R1 (CDCl ₃)	121
Figura 62	Espectros de RMN de ^{13}C do acetal (25) proveniente da série S3-R1	121
Figura 63	Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (S3-R4). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifênica – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL	123
Figura 64	(A) Espectros de massas IE (70 eV) do produto com o t _r de 6,99 min e (B) com o t _r de 7, 96 min; a partir do bruto da reação de acetalização (S3– R4)	123
Figura 65	Proposta do mecanismo de fragmentação do acetal (31) S3 – R4 no EM-IE (70 eV)	124
Figura 66	Espectro de RMN de ^1H do acetal (25) proveniente da série S3-R1 (CDCl ₃ , 300 MHz)	124
Figura 67	Seção expandida do espectro de RMN de ^1H do acetal (25) proveniente da série S3 – R1 (CDCl ₃)	125
Figura 68	Espectro de RMN de ^{13}C do acetal (25) proveniente da série S3-R1 (CDCl ₃ , 300 MHz)	126
Figura 69	Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (S3-R6). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifênica – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL	128
Figura 70	Espectro de massas IE (70 eV) do produto com t _r de 36,45 min a partir do bruto da reação de acetalização (S3 – R6)	128
Figura 71	Curva TGA/DTG/DTA do catalisador SiO ₂ -SO ₃ H após a elaboração da reação S3-R6	130
Figura 72	Curva TGA/DTG/DTA da sílica sintética pura (A) e do catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (B) (BARBOSA et al., 2015)	130
Figura 73	Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (S4-R1). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifênica – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL	133
Figura 74	(A) e (B) Espectro de massas IE (70 eV) dos produtos com os t _r de 31,21 min e t _r de 31,36 min e (C) e (D) Espectro de massas IE (70 eV) dos	133

	produtos com os t_r de 32,59 min e t_r de 34,35 min a partir do bruto da reação de acetalização (S4-R1); À direita proposta de mecanismo de fragmentação para os produtos com t_r de 31,21 min e t_r de 31,36 minutos.	
Figura 75	Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (S4-R2). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL	135
Figura 76	Espectros de massas (IE, 70 eV) dos acetais estereoisoméricos formados na reação de acetalização do glicerol (3) com o anisaldeído (14) provenientes da série (S4-R2). (A) t_r = 29,18 min, (B) t_r = 29,94 min e (C) t_r = 32,18	136
Figura 77	Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (S4-R3). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL	138
Figura 78	Proposta de mecanismo de fragmentação dos acetais dioxanos 43 .	139
Figura 79	Espectros de massas (IE, 70 eV) dos acetais estereoisoméricos formados na reação de acetalização do glicerol (3) com o benzaldeído (14) provenientes da série (S4-R3). (A) t_r = 39,33 min, (B) t_r = 39,48 min, (C) t_r = 40,02 e (D) t_r = 41,88 min	139
Figura 80	Perfil cromatográfico (CG-EM) do bis,bis(dioxolano) 47 (t_r 35,35 min) a partir do bruto da reação da série S5 - R1 ; A (2,2 mol equivalentes de sódio metálico, 4 dias de reação) e B (3,6 mol equivalente de sódio metálico, 3 dias de reação)	143
Figura 81	Espectro de massas (IE) do bis,bis(dioxolano) 47 com o t_r de 35,35 min	143
Figura 82	Esquema de proposta do mecanismo de fragmentação do bis,bis(dioxolano) (47)	144
Figura 83	Perfil cromatográfico (CG-EM) do bruto da reação de acetalização (S5-R3). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL do bruto da reação	145
Figura 84	Espectro de massas (IE/EI 70 eV) do produto com o tempo de retenção de 47,53 min atribuído ao tosilato de solketila (49)	146
Figura 85	Esquema de proposta do mecanismo de fragmentação do tosilato de	146

	solketila (49)	
Figura 86	Perfil cromatográfico (CG-EM) do bruto da reação de acetalização (S5-R5). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL do bruto da reação	147
Figura 87	Espectro de massas (IE) do composto com o tr de 21,83 min, atribuído ao epoxi(dioxolano (50)).	148
Figura 88	Proposta de mecanismo de fragmentação do epóxi(dioxolano) (50)	148
Figura 89	Perfil cromatográfico do produto com de t _r 58,71 min atribuído ao iodeto de solketila (51) a partir do bruto da reação (S6-R1)	150
Figura 90	Espectro de massas do t _r de 58,71 min atribuído ao iodeto de solketila (51) (EM-IE 70 eV)	150
Figura 91	Esquema de proposta do mecanismo de fragmentação do iodeto de solketila (51) no EM-IE (70 eV)	151
Figura 92	Espectro de massas do galato de solketila (53) (EM-IE 70 eV)	152
Figura 93	Esquema de proposta do mecanismo de fragmentação do galato de solketila (53) no EM-IE (70 eV)	153
Figura 94	Efeito da proporção molar na acetalização do glicerol com cicloexanona (80°C); o tempo ótimo está entre parênteses para as duas reações concorrentes nas diferentes proporções molares.	153
Figura 95	Cromatogramas sobrepostos (CG/MS) mostrando o efeito da dependência do tempo de reação no equilíbrio entre cetel e produtos de autocondensação; A(1h), B(2h), C(3h), D(5h) e E(6h) na proporção molar de (1:1)	154
Figura 96	Efeito do tempo de reação na acetalização do glicerol com cicloexanona (1:1) a 80°C; o ponto de interseção das curvas polinomiais fornece o momento teórico onde ocorreria o equilíbrio entre o cetel (31) e os produtos de autocondensação (31a) e (31b)	155
Figura 97	Efeito dos ciclos de recuperação do catalisador na acetalização do glicerol com cicloexanona (1:1) a 80°C com 2h de reação	155
Figura 98	Avaliação da acidez do catalisador SiO ₂ -SO ₃ H medidas em [H ⁺]/g <i>via</i> titulação potenciométrica em 5 ciclos de reutilização	156
Figura 99	Consumo específico de combustível em função da carga aplicada	157
Figura 100	Temperatura de exaustão do motor em função da carga aplicada	159
Figura 101	Emissões de NO em função da carga aplicada	160
Figura 102	Emissões de CO ₂ em função da carga aplicada	161
Figura 103	Emissões de CO em função da carga aplicada	162
Figura 104	Voltamograma cíclico para o ácido gálico 0,001 mol L ⁻¹ em acetonitrila, v = 50 mV s ⁻¹	163
Figura 105	Voltamograma cíclico para o galato de solketila 0,001 mol L ⁻¹ em	164

Figura 106 acetonitrila, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$
Voltamograma cíclico para a solução de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ em
acetonitrila, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação de aditivos pelo momento da queima do combustível.	41
Tabela 2	Classificação de aditivos por tipo de estrutura química	41
Tabela 3	Substâncias naturais notadamente antioxidantes encontradas em grãos de soja.	42
Tabela 4	Mecanismos prováveis de formação de gases NO _x durante a queima do comburente	47
Tabela 5	Aproximações teóricas mecânico-quânticas para o grupo carbonila	53
Tabela 6	Equação geral de obtenção dos acetais cíclicos e as respectivas séries de síntese S1 , S2 , S3 e S4	73
Tabela 7	Série de síntese S5 , obtenção dos derivados do solketal (25)	77
Tabela 8	Condições de reação e elaboração de S5 – R1	78
Tabela 9	Condições de reação e elaboração de S5 – R2	79
Tabela 10	Condições de reação e elaboração de S5 – R3	80
Tabela 11	Condições de reação e elaboração de S5 – R4	81
Tabela 12	Condições de reação e elaboração de S5 – R5	82
Tabela 13	Série de síntese S6 (nitritos e iodeto de solketila 60)	83
Tabela 14	Condições de reação e elaboração de S6 – R1	84
Tabela 15	Condições de reação e elaboração de S6 – R2	85
Tabela 16	Condições de reação e elaboração de S6 – R3	85
Tabela 17	Condições de reação e elaboração de S6 – R4	86
Tabela 18	Substâncias testadas nos ensaios de desempenho e emissões em motor estacionário ICO e avaliação antioxidante por voltametria cíclica (VC)	89
Tabela 19	Características do motor Diesel para os ensaios de desempenho e emissão	91
Tabela 20	Série de Síntese S1 (TMOP e cetonas)	95
Tabela 21	Condições de reação e elaboração de S1-R1	96
Tabela 22	Condições de reação e elaboração de S1-R3	100
Tabela 23	Condições de reação e elaboração de S1-R4	104
Tabela 24	Resultados quantitativos das reações R1 , R3 e R4 da Série S1	107
Tabela 25	Série de Síntese S2 (NPG e cetonas)	107
Tabela 26	Condições de reação e elaboração de S2- R1	108
Tabela 27	Condições de reação e elaboração de S2- R3	110
Tabela 28	Condições de reação e elaboração de S2- R4	113
Tabela 29	Resultados quantitativos das reações R1 , R3 e R4 da Série S2 ; entre parênteses os valores da série S1	116
Tabela 30	Série de Síntese S3 (glicerol e cetonas)	117
Tabela 31	Condições de reação e elaboração de S3- R1	118
Tabela 32	Condições de reação e elaboração de S3- R4	122
Tabela 33	Condições de reação e elaboração de S3 - R6	127
Tabela 34	Resultados quantitativos das reações R1 , R2 , R3 e R4 para as séries S1 , S2 e S3	129
Tabela 35	Série de síntese S4 (glicerol + aldeídos)	131
Tabela 36	Condições de reação e elaboração de S4 – R1	132
Tabela 37	Condições de reação e elaboração de S4 – R2	135
Tabela 38	Condições de reação e elaboração de S4 – R2	137
Tabela 39	Abundância relativa de alguns picos íons fragmentários do acetais em S4-	138

R3

Tabela 40	Série de sínteses S5 [síntese dos <i>bis</i> (dioxolanos)]	141
Tabela 41	Condições de reação e elaboração de S5 – R1	142
Tabela 42	Condições de reação e elaboração de S5 – R3	145
Tabela 43	Condições de reação e elaboração de S5 – R5	147
Tabela 44	Série de síntese S6 (nitritos de solketila 60)	149
Tabela 45	Condições de reação e elaboração de S6 – R1	149
Tabela 46	Condições de reação e elaboração do galato de solketila (53)	152

LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS, SÍMBOLOS E SIGLAS

1D	Unidimensional
AA	Revelador de CCD (ácido sulfúrico + anisaldeído)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AcOEt	Acetato de etila
AgNO ₃	Nitrato de prata
Amberlyst-15	Resina de troca catiônica macrorreticular ácida sulfônica
ANFAVEA	Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APTS	Ácido <i>p</i> -toluossulfônico
AR	Abundância Relativa
ASTM	Sigla da <i>American Society for Testing and Materials</i> <i>The Additive Technical Committee</i> – Comitê formado pela maior parte
ATC	dos principais fabricantes de aditivos de derivados de petróleo da Europa
ATR	A refletância total atenuada (<i>attenuated total reflectance</i>)
AVGAS	Gasolina de aviação, combustível de alta octanagem usado em aeronaves com motor a pistão ou motor Wankel. <i>Butylated hydroxyanisole</i> ; 2- <i>terc</i> -butil-4-hidroxianisol e 3- <i>terc</i> -butil-4-
BHA	hidroxianisol
BHT	<i>Butylated hydroxytoluene</i> ; 2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-metilfenol
CCD	Cromatografia Camada Delgada
CCP	Cromatografia em Camada Delgada Preparativa
CCS	Cromatografia em Coluna Sílica Gel
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a um detector de espectrometria de massas
CO	Monóxido de carbono
C-O-C-O-C	Ligação covalente típica de acetais carbono-oxigênio-carbono-oxigênio-carbono
cSt	<i>Centistokes</i> , 1 cSt = 1 cm ² /s
CTBA	Brometo de Cetiltrimetilamônio – surfactante catiônico
C _x H _y	Hidrocarbonetos não queimados na combustão
d	Dupleto
dd	Dupleto duplo
ddd	Duplo dupleto duplo
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
δ	Deslocamento químico
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilssulfóxido
DRX	Difração por Raio X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>

EHN	2-Etilexil nitrato
EM-IE	Espectro de massa por Impacto Eletrônico <i>European Standard</i> ; método de referência usado para se determinar a
EN 15751	estabilidade oxidativa do biodiesel B100 e das misturas de biodiesel maiores que B2.
eV	Elétrons volt
Facet	Faculdade de Ciências Exatas (UFVJM)
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Ester</i>
FF	Faixa de fusão
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
<i>Flash</i>	Cromatografia em coluna com aplicação de baixa pressão
FM	Fórmula Molecular
FT	<i>Fourier Transform</i>
GNV	Gás Natural Veicular
GP	Grupo de partida (grupo abandonador)
HOMO	Do acrônimo em inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ou orbital molecular ocupado de mais alta energia
HP	<i>Horse Power</i>
Hz	Hertz
Ibama	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ICEx	Instituto de Ciências Exatas da UFMG
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
IV	Infravermelho
<i>J</i>	Constante de acoplamento
LIB2NIST	Programa capaz de converter e comparar dados provenientes do espectrômetro de massas e confrontá-los com os dados armazenados em uma biblioteca digital (banco de dados).
Lit.	Literatura
LUMO	Orbital molecular desocupado de energia mais baixa (<i>Lowest Unnoccupied Molecular Orbitals</i>)
<i>m/z</i>	Relação massa por carga aplicada aos fragmentos da EM
<i>M</i>	Massa molar
<i>m</i>	Multiplete
mA	Miliampère
Max.	Máximo
MCM-41	Resina sulfonada (-CH ₂ -)SO ₃ H
MeOH	Metanol
Mesh	Abertura (mm) das peneiras da ASTM (mesh), utilizadas para a granulometria
MHz	Mega-hertz
MME	Ministério das Minas e Energia
MMT-K10	Argila mineral denominada Montmorilonita,

	$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
MTBE	<i>Methyl tertiary-buthyl ether</i>
Multi-K	Instrumento digital microprocessado que permite a medição de até 44 parâmetros elétricos em sistema de corrente alternada
N ₂ (2.0)	Gás nitrogênio grau 2.0
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NO _x	Gases óxidos de nitrogênio (NO, N ₂ O)
NPG	Neopentilglicol
p.	Página
PNPB	Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (programa interministerial do Governo Federal)
ppm	Partes por milhão
Proconve	Programa de Controle de Poluição por Veículos Automotores (MMA)
Re	Face enantiotópica de um grupamento carbonílico
RMN de ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (isótopo estável e natural do carbono)
RMN de ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
rpm	Rotações por minuto
s	Singleto
SiO ₂	Sílica
SiO ₂ -SO ₃ H	Catalisador ácido micro-meso-macro poroso
t	Tripleto
temp. amb.	Temperatura ambiente (t ₀)
TEOS	Tetraetilortossilicato
TGA	Termogravimetria
TGA/DSC-EM	Termogravimetria e <i>Differential scanning calorimetry</i> (Análise Térmica Diferencial)
THF	Tetraidrofurano
TLV	Teoria de ligação de valência
TLV-Hg	Termômetro líquido de vidro e mercúrio
TMOP	Trimetilolpropano
TMS	Tetrametilsilano
TOM	Teoria do Orbital Molecular
t _R	Tempo de retenção
USY	Unidade da série de zeólitas denominadas <i>High Silica Zeolite</i> com <i>grade</i> HSZ-300
UV	Ultravioleta
VAS	Vanilina + ácido sulfúrico
VI	Vapores de Iodo
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil-5</i> ; Zeólita aluminossilicato (Na _n Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂ ·16H ₂ O (0<n<27))

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	31
2	REFERENCIAL TEÓRICO	37
2.1	Aditivos para combustíveis	37
2.1.1	Definição	37
2.1.2	Aplicação	38
2.1.3	Legislação vigente	40
2.1.4	Classificação	40
2.1.4.	Aditivos inibidores de oxidação	42
1		
2.1.4.	Aditivos no controle de emissões de poluentes	46
2		
2.1.4.	Acetais como aditivos	50
3		
2.2	Acetalização de cetonas e aldeídos	52
2.2.1	Reatividade das carbonilas	52
2.2.2	Reação de adição de álcoois a aldeídos e cetonas (Dialcoxi-de-oxobissubstitui- ção).	54
2.2.3	Catálise heterogênea na síntese de acetais	56
2.3	Óleos combustíveis	61
2.3.1	O óleo diesel	61
2.3.2	O biodiesel	61
2.4	Motor de ignição por compressão	62
2.4.1	Classificação	63
2.4.2	Características em operação	64
2.5	Avaliação eletroquímica da capacidade antioxidante por voltametria cíclica	67
3	MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1	Métodos cromatográficos	69
3.1.1	Cromatografia em camada delgada (CCD)	69
3.1.2	Reagentes para revelações cromatográficas	69
3.1.3	Cromatografia em coluna (CC)	70
3.1.4	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	70
3.2	Métodos espectrométricos	71
3.2.1	Infravermelho (IV)	71
3.2.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H e ¹³ C)	71
3.2.3	Processadores de FID-RMN	71
3.3	Catalisador SiO₂-SO₃H	72
3.3.1	Preparação	72
3.3.2	Caracterização	72
3.4	Análises termogravimétricas	72
3.5	Síntese dos Acetais	73
3.5.1	Procedimento geral para a obtenção dos acetais cíclicos – Séries de Síntese S1, S2, S3 e S4	76
3.6	Procedimentos para a obtenção dos derivados do solketal (25) – Série de	77

	Síntese S5	
3.6.1	(S5-R1) – Síntese do 4,4'-[metanodiilbis(oxometanodiil)]bis(2,2-dimetil-1,3-dioxolano) (47) <i>via</i> condensação com diclorometano	78
3.6.2	(S5-R2) – Síntese do 4,4'-[metanodiilbis(oxometanodiil)]bis(2,2-dimetil-1,3-dioxolano) (47) <i>via</i> condensação com formaldeído (11)	79
3.6.3	(S5-R3) Síntese do tosilato de solketila ou (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil-4-metilbenzenossulfonato (49) Adaptado de KAZEMI e colaboradores (2007).	79
3.6.4	(S5-R4) Síntese do dímero de solketila, bis(dioxolano) ou 4,4'-(oxidimetanodiil)bis(2,2-dimetil-1,3-dioxolano) (48)	80
3.6.5	(S5-R4) – Síntese do 4,4'-[metanodiilbis(oxometanodiil)]bis(2,2-dimetil-1,3-dioxolano) (50)	81
3.7	Procedimentos para a obtenção de derivados do tosilato de solketila (49) - Série de síntese S6	83
3.7.1	(S6-R1) Síntese do iodeto de solketila ou 2-(iodometil)-1,4-dioxaspiro[4.5]decano (49).	83
3.7.2	(S6-R2) Tentativa de síntese do nitrito de solketila (52)	84
3.7.3	(S6-R3) Tentativa de síntese do nitrito de solketila (52) <i>via</i> iodeto de solketila (51)	85
3.7.4	(S6-R4) Síntese do galato de solketila ou (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil-3,4,5-trihidroxibenzoato (53)	85
3.8	Estudo do tempo e das proporções molares nas reações de condensação da cicloexanona com glicerol catalisadas pela SiO₂-SO₃H	87
3.9	Secagem e acondicionamento das amostras e do catalisador	88
3.10	Substâncias isoladas para os testes de desempenho em motor diesel /biodiesel	88
3.11	Ensaio de desempenho e emissões dos combustíveis aditivados em motor diesel/biodiesel	89
3.12	Avaliação da capacidade antioxidante dos componentes ativos	93
3.12.1	Célula eletroquímica utilizada nos experimentos	93
3.12.2	Preparação e análise da solução de ácido gálico padrão	93
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
4.1	Série de síntese S1 (TMOP e cetonas)	95
4.1.1	S1-R1: Obtenção do (3-etil-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-il)metanol (15) e do 3-propilideno-1,5-dioxaspiro[5.5]undecano (16)	96
4.1.1.1	Identificação estrutural	96
1		
4.1.2	S1-R3: Obtenção do (5-etil-2-metil-2-fenil-1,3-dioxan-5-il)metanol (18 e 19)	99
4.1.2.1	Identificação estrutural	100
1		
4.1.3	S1-R4: Obtenção do (5-etil-2,2-difenil-1,3-dioxan-5-il)metanol (20)	104
4.1.3.1	Identificação estrutural	104

1		
4.2	Série de síntese S2 (NPG e cetonas)	107
4.2.1	S2-R1: Obtenção do 3,3-dimetil-1,5-dioxaspiro[5.5]undecane (21)	108
4.2.1.	Identificação estrutural	108
1		
4.2.2	S2-R3: Obtenção do 2,5,5-trimetil-2-fenil-1,3-dioxano (23)	110
4.2.2.	Identificação estrutural	110
1		
4.2.3	S2-R4: Obtenção do 5,5-dimetil-2,2-difenil-1,3-dioxano (24)	113
4.2.3.	Identificação estrutural	113
1		
4.3	Série de síntese S3 (Glicerol e cetonas)	117
4.3.1	S3-R1: (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (25) e 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol ou (solketal) (26)	118
4.3.1.	Identificação estrutural	119
1		
4.3.2	S3- R4: Obtenção do 1,4-dioxaspiro[4.5]dec-2-ilmetanol (34) e 1,5-dioxaspiro[5.5] undecan-3-ol (34a).	122
4.3.2.	Identificação estrutural	122
1		
4.3.3	S3- R6: Obtenção do (2-metil-2-fenil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (35) e 2-metil-2-fenil-1,3-dioxan-5-ol (36)	127
4.3.3.	Identificação estrutural	127
1		
4.3.3.	Análise Termogravimétrica do catalisador após a reação da série S3 – R6	129
2		
4.4	Série de síntese S4 (Glicerol e aldeídos)	131
4.4.1	S4-R1: Obtenção do (2-benzil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (39) e do 2-benzil-1,3-dioxan-5-ol (40)	132
4.4.1.	Identificação estrutural	132
1		
4.4.2	S4-R2: Obtenção do (2-fenil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (41) e do (2-fenil-1,3-dioxan)-5-ol (42)	134
4.4.2.	Identificação estrutural	135
1		
4.4.3	S4-R3: Obtenção do [2-(4-metoxifenil)-1,3-dioxolan-4-il]metanol (43) e do 2-(4-metoxi-fenil)-1,3-dioxan-5-ol (44)	136
4.4.3.	Identificação estrutural	137
1		
4.5	Série de síntese S5 (derivados do solketal I)	141
4.5.1	S5-R1: Obtenção do 4,4'-[metanodiil <i>bis</i> oxometanodiil] <i>bis</i> (2,2-dimetil-1,3-dioxolano] ou [(bis,bis(dioxolano) (47))]	142

4.5.1.	Identificação estrutural	142
1		
4.5.2	S5-R3: Obtenção do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil-4-metilbenzenosulfonato) ou tosilato de solketila (49)	144
4.5.2.	Identificação estrutural	145
1		
4.5.3	S5-R5: 2,2-dimethyl-4-[(oxiran-2-ylmethoxy)methyl]-1,3-dioxolane ou epóxi (dioxolano) (50)	147
4.5.3.	Identificação estrutural	147
1		
4.6	Série de síntese S6 [derivados do tosilato de solketila (50)]	149
4.6.1	S6-R1: Obtenção do 2-(iodometil)-1,4-dioxaspiro[4.5]decano ou iodeto de solketila (51)	149
4.6.1.	Identificação estrutural	150
1		
4.6.2	S6-R4: Obtenção do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)methyl 3,4,5-triidroxi-benzoato ou galato de solketila (53)	153
4.6.2.	Identificação estrutural	152
1		
4.7	Estudo do tempo e das proporções molares nas reações de condensação da cicloexanona com o glicerol catalisada por SiO₂-SO₃H	153
4.8	Ensaio de desempenho e emissões dos combustíveis aditivados em motor diesel / biodiesel	157
4.8.1	Análise do desempenho do motor (Consumo Específico)	157
4.8.2	Análise das emissões do motor (CO, CO ₂ e NO)	158
4.9	Avaliação da capacidade antioxidante dos componentes ativos galato de solketila (53), epóxi(dioxolano) (50) e bis,bis(dioxolano) (47)	163
5	CONCLUSÕES	165
6	REFERÊNCIAS	167

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Produtos químicos manufaturados oriundos de diferentes matérias primas foram e são utilizados pela humanidade como um fator diretamente ligado ao desenvolvimento e à manutenção da vida humana como conhecemos. A humanidade depende de uma grande variedade de matérias primas, sendo que muitas delas ou estão inacessíveis (considerando o nível tecnológico atual) ou estão se esgotando (DONATE, 2014). Sabidamente, recursos como carvão mineral, gás natural e petróleo bruto são oriundos da fixação do dióxido de carbono realizados por organismos fotossintéticos efetuada há muitos milhões de anos. Constituem uma matéria prima valiosa de fornecimento limitado, não podem ser substituídos e, portanto, não são renováveis. Em contraste, os recursos tais como a radiação solar, os ventos, as marés e a biomassa são considerados como recursos energéticos renováveis, sendo a biomassa, fonte também de produtos químicos e materiais (GALARPATI *et al.*, 2016; DU PREEZ *et al.*, 2016).

A biomassa é um recurso recorrente e de baixo custo relativo e está disponível em escala global. A opção por esta fonte de matéria-prima poderia impactar positivamente na sustentabilidade da obtenção de diversos produtos, promovendo uma revisão nos processos industriais e nas operações unitárias, na indústria química, farmacêutica, alimentícia, etc. (OKOYE, 2016; CLIMENT, 2010).

O crescimento da população mundial força a premente necessidade de encontrarmos novas formas de obtenção de produtos químicos, de geração de energia e de produção de alimentos, tudo isso considerando questões sociais, econômicas e ambientais (CLARK e DESWARTE, 2008).

A transformação ideal da biomassa em matéria-prima ou recurso primário (aspecto basilar da biorrefinaria) (RUBIN, 2008), precisa ser realizada ao longo de um espaço de tempo relativamente curto, sendo a oferta essencialmente ilimitada. A ideal conversão da biomassa deve, inclusive, reduzir a utilização de produtos químicos tóxicos, promover melhor eficiência na transformação bioquímica pela utilização de microrganismos e enzimas mais versáteis, melhorar a rentabilidade das biorrefinarias, considerando, evidentemente, a eficiência energética e respeitando o meio ambiente (DONATE, 2014). Vários métodos para a transformação da biomassa em produtos químicos e materiais úteis foram avaliados nos últimos anos permanecendo, no entanto, o desafio técnico, ou seja, o de projetar e aperfeiçoar as tecnologias atuais para que estas permitam a transformação eficiente da biomassa em

diversos produtos para o benefício da humanidade sem comprometer a sustentabilidade no planeta (GALADIMA, 2017, SILVEIRA *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2011).

Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, encontram-se os óleos e gorduras de origem vegetal e animal. São amplamente pesquisados em programas de energia renovável (RAMOS, 2017). O Biodiesel é uma das alternativas promissoras de combustíveis renováveis. Visto com crescente interesse encontra resistência quanto ao seu real benefício (MCNUTT, 2017). Nos últimos anos vem sendo questionado por alguns setores da sociedade, que demonstram alguma desconfiança em relação à sua capacidade de produção, eficiência energética, impactos sociais e ambientais (ANUAR e ABDULLAH, 2016). Embora a produção mundial de biodiesel tenha atingido uma alta considerável em relação aos últimos dez anos, ela ainda é menor do que a prevista e tem aumentado a uma taxa mais lenta do que estimado (BOLETIM DCR, 2016). A principal razão é o seu custo relativamente elevado de produção. Muitos projetos de pesquisa estão focados na redução do custo de produção do biodiesel, através da investigação da biomassa mais adequada, pela revisão dos processos industriais e, ou operações unitárias ou ainda pela investigação de reações químicas mais eficientes, de baixo custo e ecologicamente amigáveis (SAN KONG *et al.*, 2016).

A utilização do glicerol (coproduto da produção do biodiesel) como substrato para transformação bioquímica e, ou química é uma das opções tangíveis para a redução do custo de produção do biodiesel, (NANDA, 2016). Cerca de 10% (m/m) de glicerol são gerados como o coproduto principal da reação de transesterificação de óleos vegetais oriundos das sementes de oleaginosas; em outras palavras, para cada litro de biodiesel produzido são cogerados cerca de 100 g de glicerol (PINTO, 2016), (MOTA e PESTANA, 2011). Devido às impurezas presentes no glicerol bruto (cru, não refinado), são frequentemente necessários processos de refinação de elevado custo para aplicações que necessitem do glicerol de maior pureza. Como resultado, a demanda por glicerol bruto é muito baixa, tornando-o um entrave tecnológico da indústria do biodiesel (OLIVEIRA *et al.*, 2011) e os produtores de biodiesel devem encontrar maneiras de descartá-lo. O descarte irresponsável e sem fiscalização é extremamente prejudicial para o meio ambiente (MCNUTT, 2017). Portanto, o desenvolvimento de processos sustentáveis para a utilização desta matéria-prima orgânica torna-se imperativo.

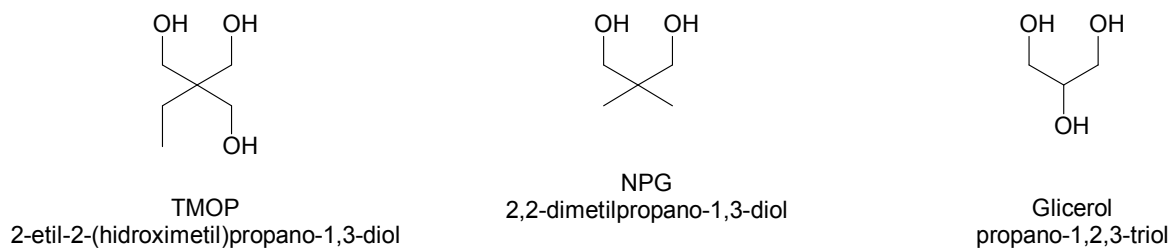
O glicerol (**Figura 1**, p.34) possui uma combinação de propriedades físico-químicas única, que o torna versátil do ponto de vista da Síntese Orgânica. A molécula de glicerol possui três grupos hidroxilas que são responsáveis por sua solubilidade em água e também por sua natureza higroscópica. A presença dos grupos hidroxila, no entanto, abre um

grande leque de possibilidades quanto às transformações químicas; reações de substituição nucleofílica alifática, de eliminação, de oxidação, de condensação entre outras. Dessa forma, o glicerol é um excelente substrato que pode ser convertido em numerosos produtos químicos (MANJUNATHAN *et al.*, 2015; NANDA, 2014; AYOUB e ABDULLA, 2012; MOTA e PESTANA, 2011).

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal a obtenção de compostos químicos inéditos, todos oriundos de acetais do glicerol. O intuito foi o reaproveitamento deste passivo, convertendo-o em potenciais componentes ativos de aditivos para biocombustíveis. Os compostos sintetizados foram resultados de sínteses convergentes e ou reações diretas sobre o glicerol - reações iônicas de substituição e adição nucleofílica e reações *via* catálise heterogênea ácida. Procurou-se privilegiar as reações sem emprego de solventes e sem maiores procedimentos nas elaborações dos produtos obtidos evitando assim custos adicionais.

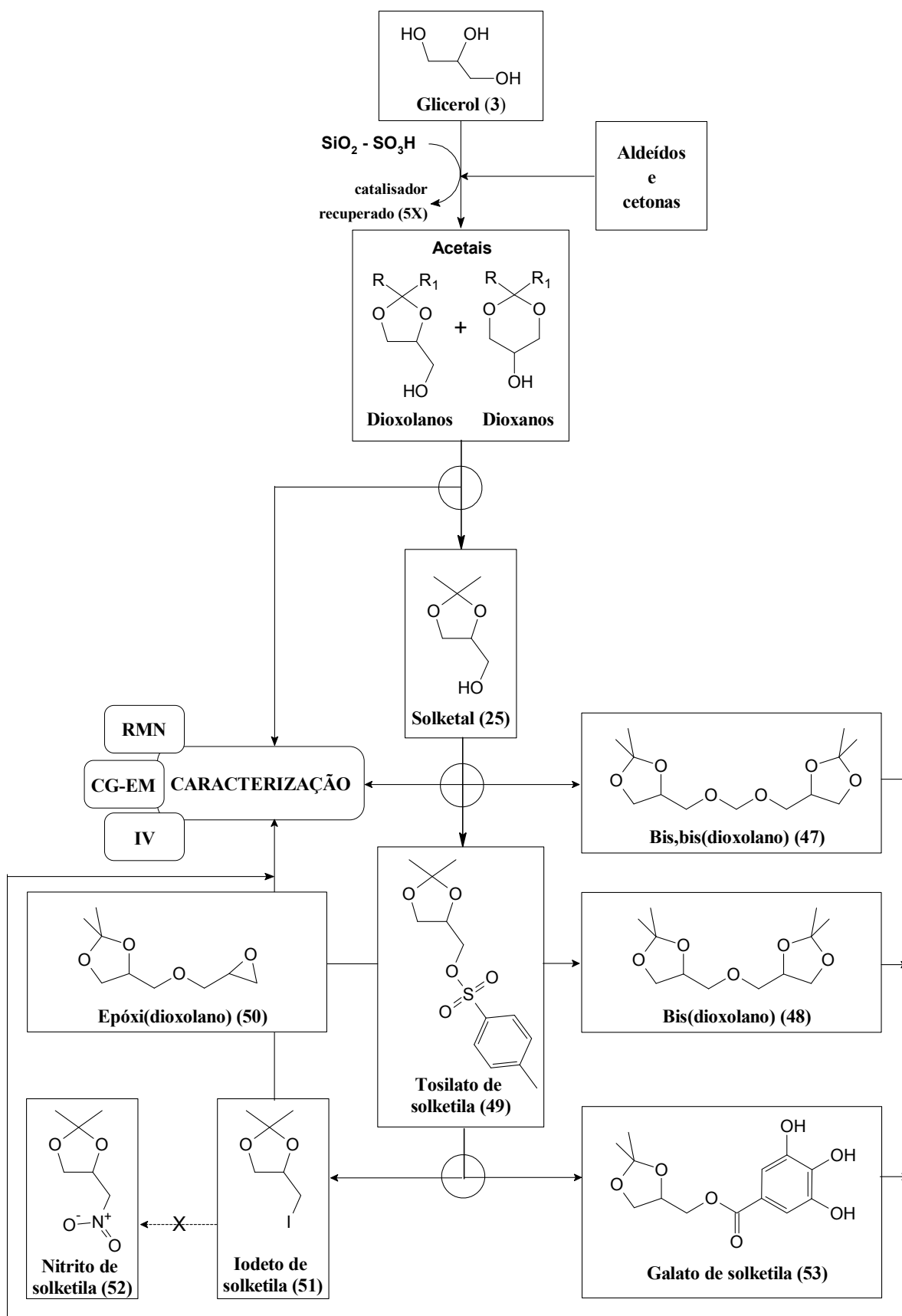
O acetal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**25**), também denominado solketal (**Figura 2**, p. 35) foi o produto obtido nas reações de acetalização do glicerol com o melhor resultado, ou seja, melhor conversão, seletividade e rendimento. Pelo exposto, o solketal atuou como substrato comum, na síntese dos derivados de **47** a **53**, dentre os quais os derivados bis,bis(dioxolano) (**47**), epóxi(dioxolano) (**50**) e galato de solketila (**53**). Tais compostos, excluindo o galato de solketila, foram alvo de ensaios de eficiência e emissões de gases em um motor estacionário a diesel/biodiesel. Ensaio de capacidade antioxidante foram igualmente realizadas sobre os derivados do solketal citados, incluindo, desta vez, o galato de solketila (**53**). Os resultados demonstraram que o epóxi(dioxolano) (**50**) e o galato de solketila (**53**) possuem prerrogativas para integrarem aditivos para combustíveis como componentes ativos.

Estudos realizados por nosso grupo de pesquisa relatam o desenvolvimento do catalisador sólido, $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, material amorfo, micro-meso-macroporoso com alta estabilidade mecânica e térmica. O catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ tem se mostrado bastante efetivo em reações de esterificação de ácidos carboxílicos aromáticos com álcool benzílico e na eterificação de álcool benzílico, com rendimentos acima de 95% (BARBOSA *et al.*, 2016). O presente trabalho iniciou seus ensaios no estudo da formação de acetais que foram sintetizados a partir de diferentes cetonas e aldeídos, ambos condensados com três polióis distintos: o glicerol (propano-1,2,3-triol), o TMP (2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol) e o NPG (neopentilglicol) (**Figura 1**).

Figura 1 - Polióis utilizados nas sínteses dos acetais

O desenvolvimento da parte experimental foi executado em cinco etapas bem definidas (**Figura 2**, p. 35):

- 1) Síntese dos acetais.
- 2) Isolamento e caracterização do acetal com o melhor desempenho (o solketal **25**).
- 3) Síntese dos derivados do solketal: bis,bis(dioxolano) (**47**), epóxi(dioxolano) (**50**) e galato de solketila (**53**).
- 4) Ensaio de eficiência e emissões em motor diesel estacionário dos derivados (**47**) e (**50**).
- 5) Ensaio eletroquímico da capacidade antioxidante por voltametria cíclica dos derivados (**47**), (**50**) e (**53**)

Figura 2 - Fluxograma da sequência de síntese

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Aditivos para combustíveis

O Brasil tornou-se em 1989 o primeiro país do mundo a eliminar de sua gasolina o chumbo tetraetila, um aditivo amplamente difundido que promovia melhoras no rendimento da gasolina. Entre outros benefícios, a eliminação permitiu, a partir de 1992, o uso de filtros catalisadores nas descargas dos automóveis, reduzindo pela metade a emissão de poluentes. Embora seja o mais eficaz de todos os aditivos testados até o momento, o chumbo tetraetila é somente um entre as centenas de substâncias adicionadas aos carburantes dos automóveis. Os aditivos cumprem funções tão diferentes como lubrificar as engrenagens, prevenir a ferrugem, aperfeiçoar a eficiência na queima de combustível (MIGLIAVACCA *et al.*, 2012).

2.1.1 Definição de aditivos

Os combustíveis tais como a gasolina, o querosene, o diesel e também os biocombustíveis, têm em comum uma desvantagem significativa, aquela que não permite o seu armazenamento em longo prazo em razão de processos oxidativos. Essa desvantagem dificulta o transporte, a comercialização e até mesmo a utilização pelo consumidor final (GROYSMAN, 2014).

No entanto, algumas propriedades físico-químicas e de eficiência dos combustíveis¹ podem ser melhoradas, mantidas ou ainda adicionadas mediante a utilização de pequenas quantidades de determinadas soluções ou produtos químicos, denominados aditivos de combustível (GROYSMAN, 2014; PINTO *et al.*, 2016).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução ANP Nº1 de 6 de janeiro de 2014, retificada em 15 de abril de 2014 define aditivos, na Seção II (Das Definições) Artigo 3º, inciso IV :

Aditivo: produto que contém componentes ativos, com ou sem fluido carreador ou diluente, que confere aos combustíveis propriedades benéficas ou que oferece ao veículo algum tipo de benefício, destinado a ser adicionado ao combustível em concentração que não exceda a 5.000 µL/L ou 0,5 % (v/v);

Os componentes ativos, diluente e fluido carreador são igualmente definidos na mesma resolução nos incisos I, II e III, respectivamente, ambos contidos no mesmo Artigo 3º:

¹ Serão considerados, neste texto, “combustíveis” todos os combustíveis, regulamentados pela ANP, sejam eles extraídos do petróleo, do gás natural, do coque e ainda os biocombustíveis, salvo quando for necessária a distinção para efeitos didáticos; a consideração está de acordo com as definições estabelecidas pela ANP que podem ser encontradas no glossário disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?id=582#c>>. Acesso em: 23/09/2017.

I - componente ativo: composto químico ou combinação de compostos químicos responsável pelas propriedades benéficas do aditivo;

II - diluente: veículo no qual o componente ativo do aditivo é diluído, com a finalidade de facilitar sua mistura com o combustível ou seu bombeamento e movimentação;

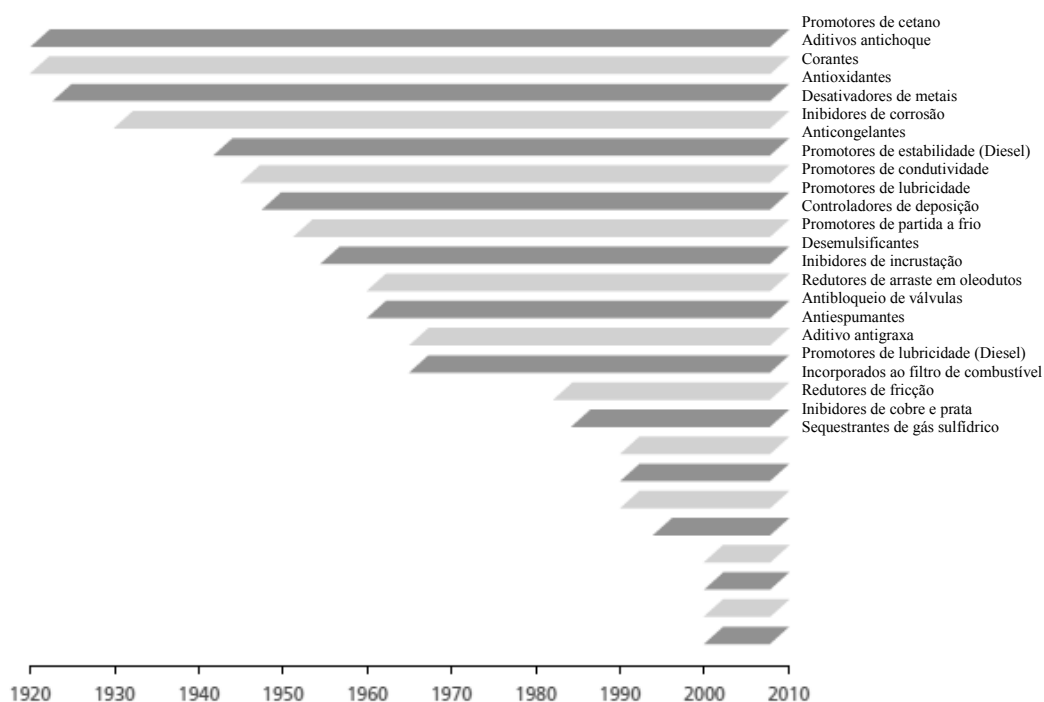
III - fluido carreador: componente do aditivo que viabiliza ou potencializa a ação do componente ativo na redução da formação de depósitos;

2.1.2 Aplicação dos aditivos

Os compostos químicos, que constituem o aditivo, devem isoladamente ou em sinergia, dispostos em solução ou não (presença ou ausência de diluentes), melhorar a qualidade em geral do combustível ([STEPHEN e STOLDT](#), 1998; [CLIMENT *et al.*](#), 2014).

Os aditivos para combustíveis são, normalmente, substâncias orgânicas solúveis, organometálicas ou até mesmo compostos poliméricos, com ações distintas ou acumulativas, sumariadas na **Figura 3**, que descreve a cronologia de evolução destas aplicações (ATC, 2013).

Figura 3 – Cronologia das aplicações de aditivos para combustíveis, óleo lubrificante e óleo cru



Fonte: ATC document, 2013, p. 15

Determinados componentes dos combustíveis podem ser oxidados e, conseqüentemente, suas propriedades podem ser alteradas. Neste caso, agentes antioxidantes, estabilizadores e desativadores de metais são adicionados aos combustíveis (LIOTTA e MONTALVO, 1993). A corrosão é um problema encontrado em todos os combustíveis, principalmente quando expostos ao ar, a ação do oxigênio e outras substâncias potencialmente

oxidativas (radicais) em contato permanente com equipamentos metálicos podem provocar a oxidação. Neste caso, aditivos anticorrosivos, devem ser adicionados ao combustível (ALI *et al.*, 2011).

Os combustíveis de aviação podem congelar-se a baixas temperaturas, inferiores a - 49 °C, que são aquelas encontradas em altitudes por onde trafegam os jatos comerciais. Neste caso, a adição de aditivos torna-se imprescindível. Aditivos que possuam compostos cerosos na sua composição interferem na temperatura de congelamento do combustível, impedindo sua sedimentação. As moléculas do aditivo se intercalam às interações intermoleculares entre as moléculas do combustível, impedindo, dessa forma, a solidificação (DAGAUT e GAIL, 2007).

A presença de água dispersa no seio do combustível congelando-se a temperaturas inferiores a 0 °C poderia provocar o entupimento dos filtros de combustível, paralisando a alimentação do motor (AUSCHRA, 2002). Tal situação pode causar falhas de potência nas turbinas dos aviões com consequências desastrosas. Neste caso a aplicação dos aditivos antigelo é necessária.

A contaminação com a água pode ainda favorecer a proliferação de microrganismos em combustíveis e óleos lubrificantes. A incrustação biológica formada promove a deterioração do combustível, entupindo filtros, telas, drenos de depósito, válvulas e tubulações. Neste caso, aditivos biocidas tornam-se fundamentais (RUIZ, 2010; HASEEB, 2011).

Motores modernos, cuja complexidade reside em equipamentos eletrônicos e peças mais delicadas de precisão necessitam de aditivos para manter, as válvulas de admissão, os injetores, os sensores, e os dispositivos de controle de poluição limpos e operando perfeitamente. Diferentes aditivos são adicionados buscando suplantiar todas as inconveniências encontradas desde a estabilidade na estocagem, passando pela queima no motor e observando os resíduos produzidos na combustão (ATC, 2013).

O uso de aditivos na gasolina reflete, em grande parte, a evolução na concepção de motores e das operações de produção e refino desse combustível, assim como os problemas que ocorrem durante o armazenamento e transporte. Por sua vez o uso de aditivos no diesel, reflete o impacto da crescente demanda de combustível diesel e também da mudança de tecnologia de motores diesel (RITTER, 2012).

2.1.3 Legislação vigente para aditivos

Agências reguladoras governamentais são as instituições que normalmente regulamentam e normatizam os testes e propriedades que devem ser realizados ou ser atendidas pelos potenciais aditivos. No Brasil a regulamentação é realizada pela ANP, mediante Resoluções, sendo que a Normatização é, geralmente, ditada pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) pelo instrumento NBR (Norma Brasileira Regulamentadora).

A legislação em vigor, que regulamenta a comercialização e o registro de aditivos no Brasil, está contida, principalmente na Resolução ANP nº 1, de 6.01.2014 (DOU 7/01/2014) que revogou e substituiu a Portaria ANP nº 41 de 1999 e na Resolução ANP nº 54, de 8.10.2014 (DOU 9.10.2014)². Outros tipos de aditivos, por exemplo, para uso em geradores elétricos, locomotivas, aeronaves, embarcações náuticas, caldeiras, fornos, aquecedores, equipamentos de recreação, dentre outros, são isentos do registro na ANP.

Resolução ANP nº 54, de 8.10.2014 (DOU 9.10.2014): Altera a Resolução nº 22/2014 que estabelece os critérios de obtenção do registro de graxas e óleos lubrificantes destinados ao uso veicular e industrial e, aditivos em frasco para óleos lubrificantes de motores automotivos, bem como as responsabilidades e obrigações dos detentores de registro, produtores e importadores.

Resolução ANP nº 1, de 6.01.2014 (DOU 7/01/2014): Estabelece os requisitos a serem atendidos pelos produtores, importadores e fornecedores de aditivos que comercializam aditivos para combustíveis automotivos em todo o território nacional e pelos distribuidores que formulam os combustíveis aditivados, assim como os procedimentos para o registro destes aditivos.

2.1.4 Classificação para aditivos

A classificação dos aditivos atende a diferentes critérios, como por exemplo, o tempo de queima. Se um determinado aditivo promover algum benefício antes da queima, ele será classificado como um aditivo pré-queima³ (**Tabela 1**, p. 41).

² <http://www.anp.gov.br> e <https://www.legisweb.com.br> ; Acesso em: 12 jul. 2016.

³ <https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/79.56>; Acesso em: 13 jul. 2016.

Tabela 1 - Classificação de aditivos pelo momento da queima do combustível

Classificação	Concebidos para:
Pré-queima	Corrigirem problemas antes da queima e incluem dispersantes, depressores do ponto de fluidez, e emulsificantes que atuam como agentes de limpeza.
Queima	Promover a eficiência na combustão; reduzir a formação de depósitos de carbono; inibir reações de oxidação e contaminação do combustível; proteger filtros de entupimento pela ferrugem; inibir potenciais explosões causadas por alterações da eletricidade estática.
Pós-queima	Reduzir depósitos de carbono no motor, fumo, e emissões poluentes.

Fonte: RIBEIRO *et al.* 2007.

A classificação mais difundida, no entanto, é aquela que se refere ao efeito desejado (DUBOC, 2015). No Brasil, o INPI (Instituto Nacional da Propriedade Intelectual), também adota para a classificação dos aditivos, o mesmo procedimento.⁴ As classificações do INPI também observam a função orgânica do componente ativo, da presença de halogênio, de átomos de um mesmo grupo periódico, da existência de anéis heterocíclicos, ou seja, a estrutura da substância, entre outras (**Tabela 2**).

Tabela 2 - Classificação de aditivos por tipo de estrutura química

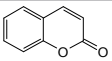
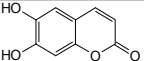
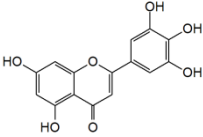
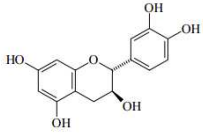
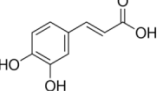
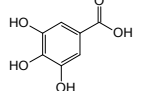
Aditivos	Tipo	Principal efeito positivo observado	Referência
Ba-base	Baseado em metais	Inibidor do fumo	DANILOV, (2001); DUBOC, (2015);
Etil-<i>t</i>-butiléter	Oxigenados	Redução de CO	XING-CAI <i>et al.</i> , (2004)
N-octilnitramina	Nitrogenados	Formação de filme lubrificante	HANSEN <i>et al.</i> , (2005)
Nitratos de alquila (EHN)	Promotores de ignição	Diminui o tempo de atraso de ignição	SUPPES <i>et al.</i> , (2001)
FAMES, mono e diacilgliceróis	Promotores de lubricidade	Afinidade por superfícies metálicas	HU <i>et al.</i> , (2005)
Pirogalol e pirogalato	Estabilizadores	Antioxidantes	IVANOV <i>et al.</i> , (2004); ZULETA <i>et al.</i> , (2012)

2.1.4.1 Aditivos antioxidantes

⁴ <http://ipc.inpi.gov.br/ipcpub/#refresh=page¬ion=scheme&version=20160101&symbol=C10L>. Acesso em: 18 dez. 2016.

Os óleos vegetais recém produzidos são protegidos contra a oxidação pela presença de antioxidantes que ocorrem naturalmente na sua composição (terpenos, cumarinas, flavonas, ácidos fenólicos, entre outros) (ŞAHIN *et al.*, 2017) (**Tabela 3**). Entretanto, o processo de fabricação de biodiesel, remove antioxidantes naturais, deixando o combustível susceptível à degradação oxidativa (SHAAFI e VELRAJ, 2015).

Tabela 3 - Substâncias naturais notadamente antioxidantes encontradas em grãos de soja

Cumarinas	 Benzo- α -pirona	 Esculetina	(BOLANHOS, 2010; BARBOSA, 2006)
Flavonas	 Triacetina	 Catequina	
Fenólicos	 Ácido cafeico	 Ácido gálico	(RAMALHO, 2006)

A oxidação do biodiesel, por contato com superfícies metálicas e na presença do oxigênio do ar atmosférico, resulta na formação de hidro-peróxidos que desencadeiam a formação de radicais por intermédio de reações radicalares (**Figura 5**, p.44) (ZULETA *et al.*, 2012).

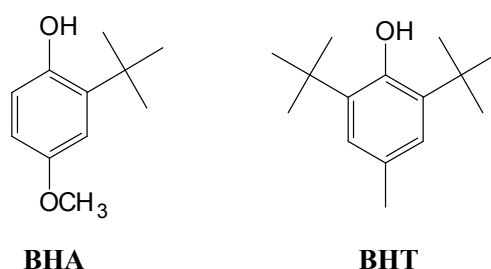
Os radicais, assim formados, possuem alta reatividade, ou seja, reagem com os compostos químicos do óleo (ésteres graxos) promovendo a decomposição em moléculas de baixa massa molecular, tais como aldeídos, cetonas, ácidos, etc.. Materiais poliméricos de alto peso molecular (gomas) também são formados pela ação de polimerização promovida pelos radicais (ALPTEKIN, 2017). As gomas são responsáveis por problemas na combustão, formando depósitos em injetores e pistões. A presença de gomas solúveis, de elevada massa molecular, pode também acarretar no entupimento do filtro de combustível (CLAYDON *et al.*, 2013).

Os protocolos experimentais para a validação de um componente químico como um promotor de estabilidade oxidativa são determinados pelo teste Rancimat (HARDON e ZUCHER, 1974). **É aplicado para medir a estabilidade oxidativa de óleos animais e vegetais, gorduras.** O período de indução determinado por esse método correlaciona-se com a evolução de parâmetros de qualidade resultantes da degradação do biodiesel como índice de acidez e viscosidade cinemática (PRANKL, 2003). No Rancimat, a determinação da estabilidade oxidativa é baseada no aumento da condutividade elétrica. O biodiesel é

prematuramente envelhecido pela decomposição térmica. Os produtos formados pela decomposição são arrastados por um fluxo de ar (a temperatura elevadas) para dentro de uma célula de medição abastecida por água ultra-pura. O tempo de indução é determinado pela medida da condutividade e é completamente automática (HADORN e ZURCHER, 1974).

Alguns estudos avaliaram a estabilidade frente aos processos oxidativos pela adição de substâncias fenólicas sintéticas em várias amostras de biodiesel puro e em misturas de diesel/biodiesel. KARAVALAKIS e colaboradores (2010) avaliaram o desempenho de compostos fenólicos na estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel (constituído por ésteres metílicos), provenientes de fontes diversas e de suas misturas com o diesel *ultra-low sulfur*⁵. As misturas de diesel avaliadas eram constituídas pela adição de 2 a 7% e 10% v/v de biodiesel, proporções similares àquelas comercializadas na Europa. Todas as amostras foram conduzidas à concentração constante de 1g/kg (aditivo/mistura ou biodiesel). Os resultados experimentais revelaram que houve um aumento na estabilidade à oxidação das misturas para todos os compostos fenólicos testados. Entre os antioxidantes avaliados o hidroxitolueno butilado (BHT) e hidroxianisol butilado (BHA) (**Figura 4**) apresentaram a menor eficácia quando na mistura com o biodiesel. Entretanto, quando testados nas misturas de diesel/biodiesel mostraram-se mais eficazes. Todas as amostras analisadas tiveram seus dados determinados por alterações no método Rancimat (EN 15751).

Figura 4 – Antioxidantes fenólicos sintéticos BHA e BHT



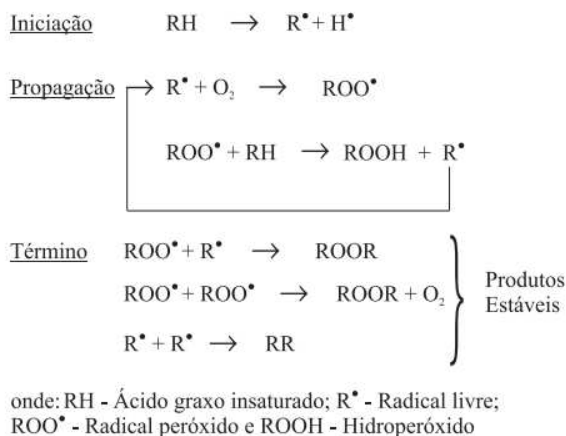
Os mecanismos das reações de degradação dos combustíveis ainda não são muito bem conhecidos. Por conseguinte, é difícil prever o tempo de armazenamento e controlar a velocidade da sua deterioração (ALPTEKIN, 2017). A estabilidade de um combustível, durante o armazenamento, depende da sua composição química, especialmente, se há contido neles compostos com átomos de oxigênio, enxofre, nitrogênio, traços de íons metálicos que catalisem processos de oxidação. A estabilidade depende igualmente das condições de

⁵ Equivalente ao óleo diesel AS50 e BS50, ambos combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 50 mg/kg. Resolução ANP Nº 65, de 9 dez. 2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br> e <https://www.legisweb.com.br>> ; Acesso em: 12 jul. 2016.

armazenamento, tais como a temperatura, a luminosidade e a exposição ao ar atmosférico (PARDEDE & BATTS *et al.*, 1995), (KARAVALLAKIS *et al.*, 2011) e (CZARNOCKA, 2015). Neste contexto, a título de exemplo, BONDIOLI e colaboradores (2015), verificaram que o biodiesel armazenado a 43°C deteriorou-se significativamente em poucas semanas, comprometendo várias propriedades importantes deste biocombustível.

Há muitas teorias sobre a autooxidação de hidrocarbonetos e dos FAME. Uma delas baseia-se no mecanismo das reações radicalares em cadeia, proposto há muitos anos por PEDERSEN, (1956). Estas reações possuem um mecanismo com a participação de peróxido, de hidrocarbonetos e outros radicais que acarretam precipitação de substâncias que, conforme já discutido, contaminam tanques de armazenamento, promovem a corrosão de dutos de transferência, causam entupimento do filtro.

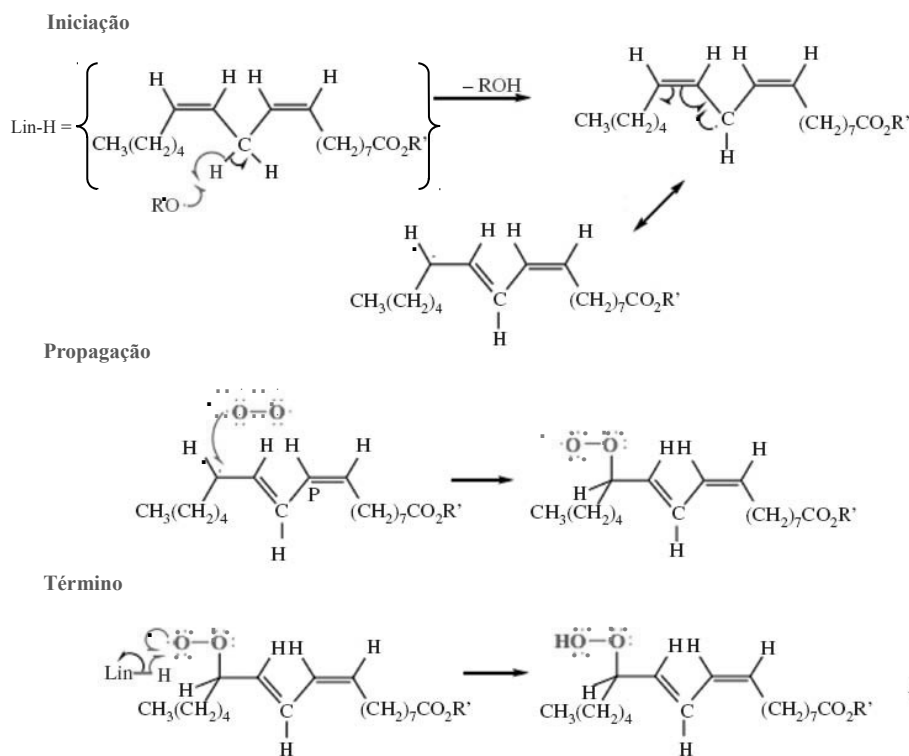
A autooxidação é, portanto, o mecanismo basilar da oxidação de óleos e gorduras (material lipídico) (RAMALHO & JORGE, 2006; *apud* BERGER *et al.*, 1995). Embora o processo de autooxidação seja muito complexo, acredita-se que o mecanismo se desenvolva em três etapas principais, isto é, início, propagação e término (**Figura 5**) Na etapa de iniciação ocorre a abstração de hidrogênio radicalar do grupo metílico do éster na superfície do catalisador. O peróxido formado, durante a etapa de propagação é instável e espontaneamente vai para a etapa de término, na qual, epóxidos, hidroperóxidos, ácidos, alcoóis, cetonas ou aldeídos, são formados como compostos finais (ENDALEW e KIROS, 2014). Tais produtos estão associados à presença de oxigênio que atua na etapa de propagação, típica de reações radicalares (CZARNOCKA, *et al.*, 2015).

Figura 5 – Mecanismo geral de oxidação de compostos orgânicos

Fonte: RAMALHO e JORGE (2006)

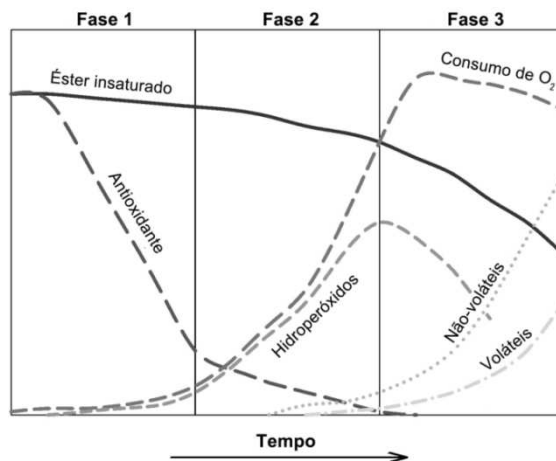
Os possíveis mecanismos para as reações de oxidação dos (FAME), na presença de oxigênio molecular (**Figura 6, p.45**) são discutidos por KUMARATHASAN *et al.*, 1992; HANCOCK *et al.*, 1989; ZULETA, 2012; ALPTEKIN, 2017. Fases do processo de degradação podem ser racionalizadas pela observação do consumo e formação das espécies químicas envolvidas nas reações radicalares em cadeia (**Figura 7**) CHRISTENSEN e MCCORMICK (2014).

Figura 6 – Mecanismo de degradação radicalar por oxidação dos FAME



Fonte: ALPTEKIN, 2017

Figura 7 – Fases da degradação radicalar por oxidação dos FAME por unidade de tempo



Fonte: CHRISTENSEN e MCCORMICK (2014)

O desenvolvimento de novos compostos antioxidantes visando a limitar a formação de compostos indesejáveis oriundos da oxidação lipídica é um importante problema a ser resolvido a fim de se obter um prolongamento da vida útil dos óleos combustível (biodiesel) e lubrificantes de origem natural. Como consequência, tem surgido uma série de estudos para avaliar o potencial antioxidante de vários compostos visando determinar a concentração adequada, as influências da estrutura lipídica e da temperatura, existindo também forte tendência de substituição dos antioxidantes sintéticos por antioxidantes naturais, uma vez que os sintéticos apresentam efeito tóxico (MOTA, 2011).

2.1.4.2 Aditivos no controle de emissões de poluentes.

A frota nacional de automóveis e comerciais leves circulantes no Brasil aumentou de 10.325.000, em 1990, para cerca de 41.700.000 de veículos em 2015, o que implicaria, a princípio, um aumento significativo na emissão de poluentes (ANFAVEA, 2016). Mesmo com o significativo aumento da frota de veículos no Brasil, as emissões totais são hoje menores do que há 10 anos. Atualmente, os carros lançam na atmosfera cerca de 0,25 g/km de monóxido de carbono (CO) contra 28,7 g/km em 1985; uma redução de 99%, somente possível após a implantação, em 1986, do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve), executado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama). Tudo isto é resultado das alterações promovidas pela P&D em veículos e combustíveis visando atender as exigências estabelecidas pelo Proconve no afã de mitigar a degradação do ar causada pela emissão de gases poluentes por veículos automotores (PACHECO *et al.*, 2017; de OLIVEIRA COSTA, 2015).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, contribui também para a redução nas emissões. Estudos indicam que, comparativamente ao diesel mineral, o biodiesel é capaz de reduzir em 78% as emissões líquidas de CO₂ – as emissões líquidas consideram toda a cadeia produtiva do diesel e do biodiesel. O ciclo de produção, transporte, queima e resgate de CO₂, pelo plantio de oleaginosas, corresponde à emissão de aproximadamente 0,7 kg de CO₂/L de biodiesel gerado contra 3,2 kg/L para o diesel (TYSON, 2001).

O uso exclusivo do biodiesel em veículos pode resultar em reduções de emissões em até 27% de material particulado e de mais de 20% de enxofre (BARBOSA, R., 2006). Ao biodiesel foi, dessa forma, atribuída uma combustão relativamente menos poluente quando comparada ao diesel (KUMAR, 2016). A redução de poluentes foi também constatada nas emissões de material particulado, CO e hidrocarbonetos (que não sofreram combustão ou quando a combustão foi parcial C_xH_y) (HOEKMAN e ROBBINS, 2012). Muitos estudos, no entanto, constataram um aumento na emissão de gases NO_x (cerca de 10%) surpreendentemente, resultado contrário ao dos demais gases (CO, CO₂, SO_x e C_xH_y) (ALPTEKIN, 2017). Uma explicação para maiores emissões de NO_x é apontada por PALASH e colaboradores (2014), os quais sinalizam o grupo éster como o responsável pela maior formação dos óxidos nitrogenados poluentes. O uso de misturas de biodiesel / diesel e biodiesel puro em motores de ignição por compressão (IOC) aumenta ligeiramente a geração de óxido nítrico e dióxido de nitrogênio - qualquer combinação que constitua óxidos de nitrogênio (NO_x).

Os gases poluentes NOx são relacionados com a contaminação fotoquímica ou *smog* um aerosol branco e irritante aos olhos e mucosas. Motores diesel operam com altas taxas de compressão e operam com misturas pobres (ou mistura econômica de funcionamento), ou seja, com excesso de oxigênio. Ao empobrecer a mistura o oxigênio reage com nitrogênio gasoso para formar os óxidos de nitrogênio (NO) e (N₂O) (CONSUL *et al.*, 2004).

As principais fontes de NOx oriundos da combustão são (HOEKMAN e ROBBINS, 2012) (**Tabela 4**):

- NO térmico ou Mecanismo Zeldovich: oxidação do nitrogênio molecular (N.1) (zona pós-*flame*). Ocorre a temperaturas superiores a 1500 °C.
- *Prompt* NO: formação de NO na zona de chama, também conhecido com Mecanismo Fenimore (N.3). Acontece a temperaturas mais baixas quando o N₂ reage com CH e CH₂ (N.7).
- N₂O ou mecanismo intermediário. Resultado do aumento da concentração do ar e da pressão na câmara de combustão. O oxigênio e o nitrogênio reagem para formar NO (N.4).
- Combustível NO: oxidação de compostos nitrogenados no combustível.

Tabela 4 – Mecanismos prováveis de formação de gases NOx durante a queima do comburentes

Mecanismo	Etapas
Zeldovich	$O + N_2 \xrightleftharpoons[k_{1r}]{k_{1f}} NO + N$ (N.1)
rápida produção de NO	$N + O_2 \xrightleftharpoons[k_{2r}]{k_{2f}} NO + O$ (N.2)
	$N + OH \xrightleftharpoons[k_{3r}]{k_{3f}} NO + H$ (N.3)
Mecanismo N ₂ O intermediário	$O + N_2 + M \rightleftharpoons N_2O + M$ (N.4)
	$H + N_2O \rightleftharpoons NO + NH$ (N.5)
Atribuído a uma ‘fraca’ combustão	$O + N_2O \rightleftharpoons NO + NO$ (N.6)
Fenimore (<i>Prompt NOx Formation</i>)	$CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N$ (N.7)
	$C + N_2 \rightleftharpoons CN + N$ (N.8)
rápida produção de NO; formação de NO na zona de reação primária da chama.	$HCN + O \rightleftharpoons NCO + H$ (N.9)
	$NCO + H \rightleftharpoons NH + CO$ (N.10)
	$NH + H \rightleftharpoons N + H_2$ (N.11)
	$N + OH \rightleftharpoons NO + H$ (N.3)

Fonte: Adaptado de BAN-WEISS (2007), SUNG & LAW (1998) e HOEKMAN e ROBBINS (2012).

Os aumentos de NO_x podem variar de menos de 1% a 15% em relação ao diesel, com uma longa lista de variáveis que podem interferir nestes números (VARATHARAJAN *et al.*, 2011). Algumas das variáveis que contribuem para a ampla gama são o tipo de motores de ensaio utilizados, precisão dos equipamentos de medidas, a fonte de alimentação do biodiesel testado, o processo pelo qual o biodiesel foi transesterificado, a mistura de biodiesel no combustível de teste entre outros (ABDULLAH, 2017).

O uso de aditivos poderia ser uma das formas de menor custo para mitigar a formação de NO_x e reduzir o volume de CO liberado na combustão, mantendo as emissões de material particulado e de hidrocarbonetos mais baixas em relação ao diesel (FAYYAZBAKHSH, 2016; MOFIJUR *et al.*, 2016).

MOFIJUR e colaboradores (2016) avaliaram misturas binárias e ternárias de combustíveis em diferentes proporções para a avaliação das emissões e das propriedades do combustível final confrontando-as com o diesel. XING-CAI e colaboradores (2004) investigaram a influência da mistura combustível etanol-diesel na melhoria do índice de cetano, na taxa de liberação de calor e nas emissões de um motor diesel com injeção direta. Foram adicionadas à mistura diferentes percentuais (0,2 e 0,4 %) de promotores de índice de cetano. Os resultados mostraram que o uso da mistura diesel/etanol, quando comparada ao diesel, aumentava o consumo específico de combustível. Havendo considerável melhoria na eficiência térmica, diminuição nas emissões de óxidos de nitrogênio e material particulado. Os autores observaram também que, ao adicionar promotores do número de cetano, as emissões de NO_x e material particulado foram ainda menores. Ao final do estudo, foi possível concluir que a mistura etanol-diesel poderia ser aditivada com os promotores de cetano e usada em motores diesel, uma vez que a mistura diesel-etanol quando utilizada sem os aditivos, para promover o índice de cetano, apresentou maior consumo quando comparada ao diesel.

NABI e colaboradores (2006) avaliaram as emissões de um motor de quatro tempos queimando diesel puro e mistura diesel com biodiesel (sendo este último obtido a partir de óleos não comestíveis). Os resultados mostraram que as misturas diesel/biodiesel reduziram emissões de NO_x. Como nesse ensaio foi utilizado um sistema de recirculação dos gases (EGR), as emissões de NO_x para as misturas diesel/biodiesel foram ligeiramente menores que as do diesel. Estes autores concluíram que o uso dessas misturas diesel/biodiesel com o auxílio do sistema de recirculação contribuiu para a diminuição das emissões.

RAKOPOULOS e colaboradores (2006) realizaram um estudo para avaliar e comparar várias misturas de ésteres metílicos e óleos *in natura* com diesel nas proporções 10/90 e 20/80

(v/v), com o diesel puro. Os testes foram realizados em um motor ICO na rotação de 2000 rpm em carga média e alta. Foi testada uma grande variedade de misturas de óleos *in natura*, (algodão, soja, girassol, e seus respectivos ésteres metílicos). Nos ensaios foram obtidas as propriedades físico-químicas, consumo específico de combustível, eficiência térmica, e as emissões de gases. Os resultados de densidade e da viscosidade das misturas dos óleos *in natura* foram maiores quando comparadas ao diesel puro e aos ésteres metílicos (FAME).

O número de cetano das misturas com óleos *in natura*, também mostraram resultados ruins. As emissões das misturas contendo óleo *in natura*/diesel foram maiores que as do diesel puro, bem como o consumo específico para as duas condições de cargas. Nas misturas de ésteres metílicos, houve uma pequena redução nas emissões em todas as cargas, exceto as de hidrocarbonetos, que foram maiores que o diesel puro. As misturas contendo óleo *in natura* tiveram resultados piores tanto nas propriedades físico-químicas, quanto nas emissões.

HEBBAL e colaboradores (2006) avaliaram o uso de óleo vegetal não comestível (óleo de cânhamo) como combustível alternativo. Algumas técnicas foram usadas objetivando reduzir a viscosidade do óleo (53 cSt a 30°C) para valores usados em motores diesel. Foram realizadas diluições do óleo com diesel e aquecimento. Os pesquisadores avaliaram o desempenho e as características das emissões em cargas variáveis a uma velocidade constante de 1500 rpm comparando os resultados com o diesel puro. O aumento do diesel no óleo de cânhamo reduziu bastante a viscosidade, mas ainda apresenta valores acima do diesel puro. Os resultados mostraram ainda que a eficiência térmica e o consumo específico foram mais elevados para as misturas contendo 25% e 50% de diesel no óleo vegetal. As emissões de particulados, monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados, a carga nominal, para a mistura contendo 50% de diesel no óleo vegetal foram maiores que o diesel puro. Os pesquisadores concluíram que misturas com 25 a 50% de óleo de cânhamo no diesel e com a mistura pré-aquecida podem ser usadas em motores a diesel sem a necessidade de modificá-los.

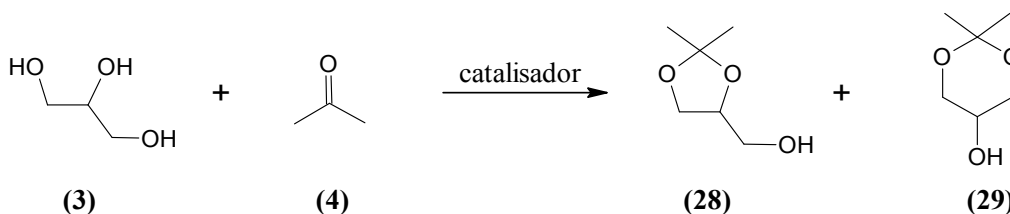
2.1.4.3 Acetais como aditivo

Os acetais são pesquisados há algumas décadas como aditivos para combustíveis (COON, 1975). Nos últimos quinze anos, no entanto, observou-se grande procura por acetais oriundos da condensação do glicerol com compostos carbonílicos, principalmente, com aldeídos, cetonas e ésteres. Os resultados iniciais provocaram um número significativo de patentes, publicações, teses e dissertações, além de boletins técnicos que são publicados e

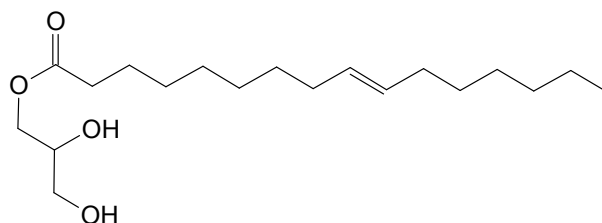
divulgados em anais da literatura científica, em congressos, seminários, simpósios e afins (DELFORT, 2005; MILLER, 2008; BEHR, 2008; MOTA *et al.*, 2010; SHIRANI *et al.*, 2014).

O acetal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol (solketal, **28**) e seu isômero 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol (**29**) (**Figura 8**) são obtidos a partir do glicerol (MOTA *et al.*, 2010). O solketal possui grande aplicação industrial: na química como plastificante e solvente, na indústria farmacêutica como agente de suspensão e mais recentemente, como aditivos para combustíveis a gasolina atuando na inibição da formação de goma e aumentando o poder de octanagem (GARCIA, 2008; MAKSIMOV, 2010; MOTA, 2010).

Figura 8 – Reação de obtenção catalítica do solketal



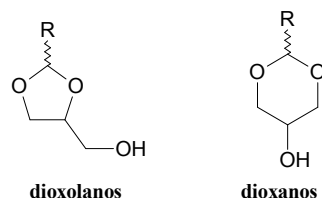
O solketal deu origem, inclusive, a um aditivo comercial denominado glicerol monoleato (**Figura 9**, p.51), que atua na inibição da corrosão de peças metálicas pela formação de um filme, na qual, a porção polar da molécula (hidroxilas) adere à superfície metálica deixando exposta a cauda hidrofóbica (cadeia carbônica).

Figura 9 – Estrutura do glicerol monooleato (aditivo inibidor de oxidação)

Fonte: ATC, (2013).

SILVA e colaboradores (2010) relataram testes em uma série de acetais, condensados com o butanal e homologados até decanal com o glicerol (**Figura 10**). O objetivo era verificar a atuação como aditivos anticongelantes em biodiesel de origem animal.

Os resultados demonstraram que o acetal butanal/glicerol (foi testada a mistura dos isômeros dioxanos e dioxolanos e de seus respectivos estereoisômeros) mostrou-se mais eficaz, reduzindo de 18 a 13 °C o ponto de congelamento do biodiesel testado. No entanto, na proporção de melhor desempenho a concentração do acetal adicionado foi de 5% (v/v), ou seja, dez vezes superior ao limite - 0,5% (v/v) - determinado pela ANP.

Figura 10 – Acetais cíclicos testados como aditivos anticongelantes (SILVA *et al.*, 2010)

R = butila, hexila, octila e decila

De forma semelhante OPRESCU e colaboradores (2013) testaram os acetais buten-2-ona/glicerol (e seu éster propionato) e a cicloexanona/glicerol, ambos com anel de cinco membros. As propriedades investigadas foram, a solubilidade no diesel, a viscosidade cinemática, ponto de ignição e ponto de fluidez. Os autores destacam que não houve marcada diferença nos resultados obtidos comparado ao acetal buten-2-ona e de seu éster, sendo apenas a solubilidade deste mais pronunciada; quanto aos dados em geral o ponto de congelamento foi significativamente alterado (-40 °C) com o acetal e o seu éster. Novamente, e semelhantes aos resultados obtidos por SILVA e colaboradores (2010), a quantidade adicionada dos pretendidos aditivos foi de 10% (m/m), novamente muito superior ao preconizado pela ANP.

2.2 Acetalização de cetonas e aldeídos

2.2.1 Reatividade do grupo carbonila

As ligações C-O (carbono-oxigênio) são polarizadas, fruto da acentuada diferença na eletronegatividade dos átomos constituintes; o átomo de carbono, por esta razão, assume considerável carga parcial positiva (δ^+) (**Figura 11**).

Figura 11 - Estruturas do grupo carbonila (C=O) (A) vetor momento de dipolo μ e (B) cargas parciais (δ)



Fonte: Adaptado de COSTA *et al.*, 2003, p. 21-27

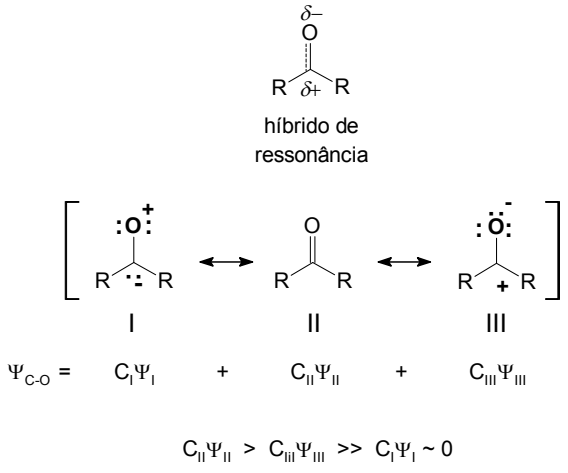
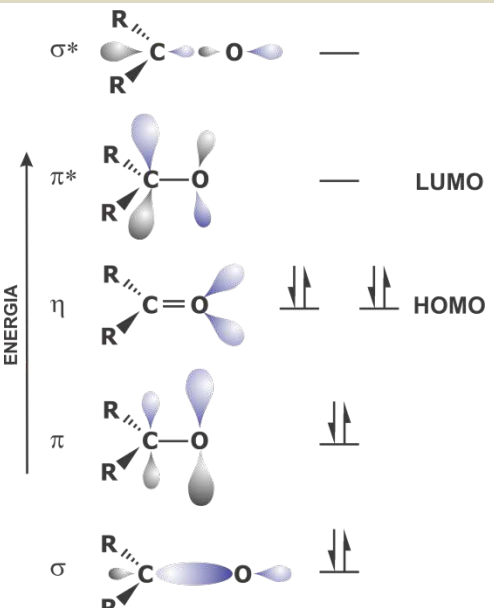
As ligações químicas envolvidas no grupo carbonila (C=O) (**Tabela 5**, p.52) podem ser analisadas por duas aproximações mecânico-quânticas: a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) e a Teoria de Ligação de Valência (TLV). Na Teoria de Ligação de Valência a representação do grupo carbonila é compreendida pelas estruturas canônicas (I, II e III) e as suas respectivas contribuições, cujo cálculo envolve o somatório das funções de onda para cada estrutura canônica, multiplicado pelo fator de contribuição (C_I , C_{II} e C_{III}) ao híbrido de ressonância. A estrutura II contribui mais para o híbrido (átomos com octetos de elétrons completos e neutros). A eletrofilicidade do carbono carbonílico está associada à contribuição da forma canônica dipolar III para o híbrido de ressonância, na qual o átomo de oxigênio, com octeto completo, apresenta carga negativa, e o carbono, com seis elétrons de valência, está carregado positivamente. A contribuição da estrutura canônica I não é considerável, pois há uma carga positiva sobre o átomo mais eletronegativo (COSTA *et al.*, 2003, p. 21-27, CLAYDEN *et al.*, 2001).

Pela TOM os orbitais moleculares (OM) - ligantes e antiligantes - são fruto das interações de pares de orbitais atômicos em fase (construtiva) e fora de fase (destrutiva). Os OM podem ser calculados, de maneira aproximada, pelo método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA). No estado fundamental os orbitais moleculares ligantes recebem um par de elétrons de *spins* opostos e os antiligantes permanecem vazios.

O orbital ligante π é mais pronunciado sobre o átomo de oxigênio, consistente com a maior densidade eletrônica nesta região. Para o OM antiligante π^* , o coeficiente é maior sobre o átomo de carbono, ou seja, maior tendência para acomodar elétrons (eletrofilicidade).

O OM ocupado de maior energia é o orbital não ligante n , ele abriga o par de elétrons não ligantes e é denominado pelo acrônimo em inglês HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Por sua vez, o orbital LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), ou seja, o OM π^* é o orbital molecular desocupado de menor energia. Ambos os orbitais HOMO e LUMO são classificados como orbitais de fronteira e estão envolvidos nas absorções de energia e nas reações químicas do grupo carbonila (C=O) (**Tabela 5**) (COSTA *et al.*, 2003, p. 21-27, CLAYDEN *et al.*, 2001).

Tabela 5 – Aproximações teóricas mecânico-quânticas para o grupo carbonila

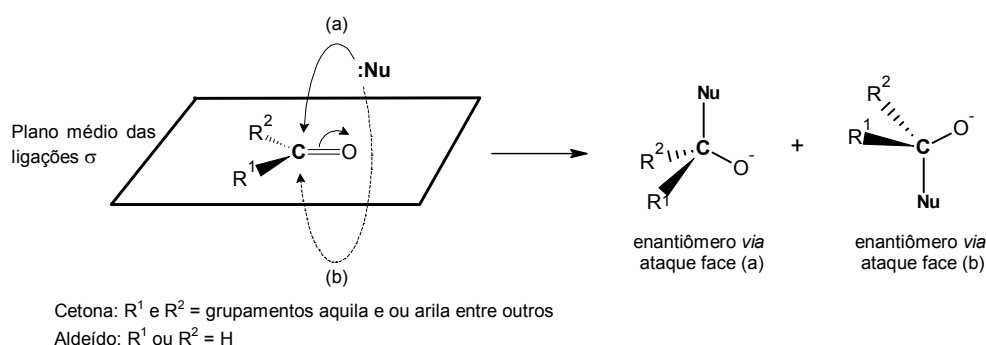
TLV	TOM
 <p>híbrido de ressonância</p> <p> $\Psi_{C=O} = C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II} + C_{III} \Psi_{III}$ $C_{II} \Psi_{II} > C_{III} \Psi_{III} \gg C_I \Psi_I \sim 0$ </p>	 <p>ENERGIA</p> <p>σ^*</p> <p>π^* LUMO</p> <p>η</p> <p>π HOMO</p> <p>σ</p>

Fonte: Adaptado de COSTA *et al.*, 2003, p. 21-27.

As duas teorias são complementares e podem ser usadas para prever a reatividade química do grupo carbonila (COSTA *et al.*, 2003, p. 21-27).

O arranjo trigonal plano da carbonila expõe o carbono carbonílico (eletrófilo) ao ataque nucleofílico, que pode ser realizado por duas faces distintas a face *Re* e a face *Sin* (também denominadas faces enantiotópicas), (**Figura 12**, p.54). Trata-se de uma adição assimétrica e sujeita a considerações estereoquímicas importantes para aldeídos e cetonas. Quando o átomo de carbono carbonílico destas funções está ligado a átomos ou grupos distintos diz-se que o aldeído ou a cetona possui um carbono pró-quiral e os produtos podem conter mistura de enantiômeros (CAREY e SUNDBERG, 2007).

Figura 12 - Estruturas da carbonila mostrando as faces enantiotópicas sujeitas ao ataque nucleofílico

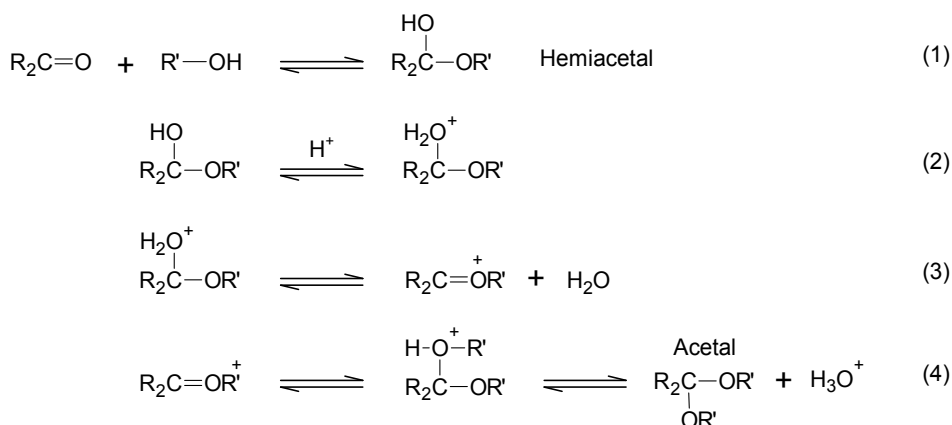


Fonte: Adaptado de (CAREY e SUNDBERG, 2007).

2.2.2 Reações de adição (condensação) de álcoois a aldeídos e cetonas (Dialcoxi-de-oxo-bissubstituição):

O mecanismo para a formação do acetal é dividido em quatro etapas (**Figura 13**): (1) ataque nucleofílico pelo grupo hidroxila do álcool sobre a carbonila, formando o hemiacetal, (2) protonação da hidroxila do hemiacetal, (3) eliminação de água, (4) segunda adição do álcool e a perda de um próton, conduzindo a formação do acetal. Todas as etapas na formação de um acetal a partir de um aldeído são reversíveis (MARCH, 2007). Ao se dissolver um aldeído em um grande excesso de um álcool anidro seguido de uma pequena quantidade de um ácido anidro, o equilíbrio favorecerá fortemente a formação do acetal. Após o equilíbrio ser estabelecido, pode-se isolar o acetal produzido neutralizando o ácido e destilando o excesso de álcool (SOLOMONS, 2017).

Figura 13 – Equações de formação de acetais a partir de aldeídos e alcoóis

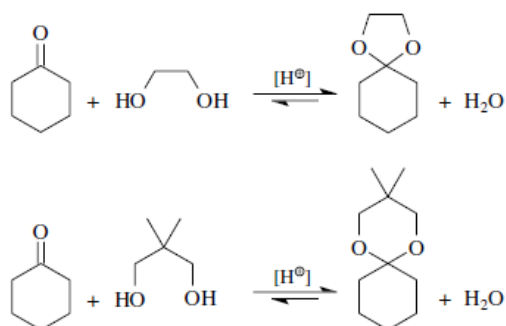


Fonte: Adaptado de CAREY (2007)

Os equilíbrios de acetalização dos compostos carbonílicos podem ser deslocados para a formação do acetal quando a reação é feita com um equivalente de um diol no lugar de

dois equivalentes de um álcool com apenas um grupo hidroxila (**Figura 14**). A razão para isto é entrópica, uma vez que usando o diol, ocorre a formação de duas substâncias no produto oriunda de duas substâncias do material de partida, enquanto que durante a acetalização com um álcool, duas moléculas do produto são produzidas a partir de três moléculas de reagentes (CAREY, 2007).

Figura 14 - Formação de acetais cíclicos a partir da ciclohexanona com os dióis etilenoglicol e neopentilglicol

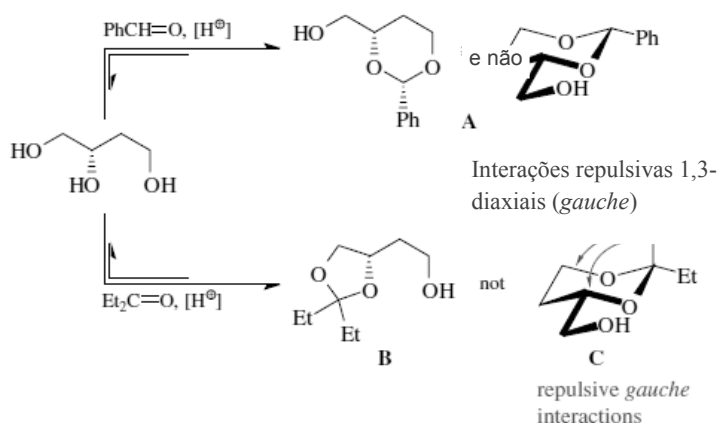


Fonte: (CAREY, 2007)

Todas as acetalizações catalisadas por ácidos de aldeídos e cetonas com álcoois ocorrem através de etapas reversíveis, ou seja, com controle termodinâmico (MARCH, 1992). As acetalizações catalisadas por ácido de trióis (**Figura 15**, p. 56) também ocorrem com controle termodinâmico. Isto significa que na hipótese da formação de diferentes acetais, o acetal mais estável será produzido preferencialmente. Esta circunstância pode ser explorada para conseguir acetalizações regioseletivas, privilegiando determinados grupos hidroxila específicos de poliálcoois (CAREY e SUNDBERG, 2007). Reações regioseletivas na formação de acetais são amplamente difundidas na química de carboidratos (STICK, 2001).

Um poliálcool que ilustra bem a possibilidade de regioseletividade para as acetalizações é o triol da **Figura 15** (p.56). Este substrato contém 1,2-diol e um 1,3-diol. Cada uma destas subunidades pode ser incorporada num acetal seletivamente dependendo do composto carbonílico com o qual a acetalização é realizada.

Figura 15 - Acetalizações regioseletiva do butano-1,2,4-triol



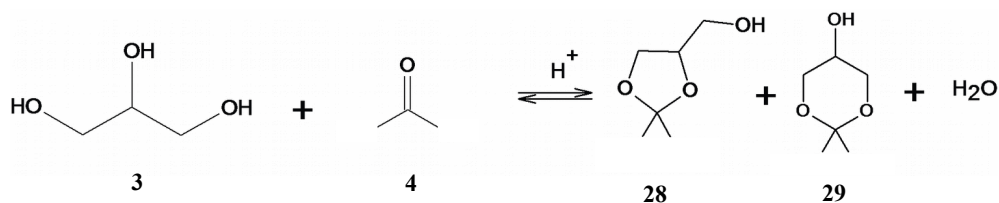
Fonte: CAREY e SUNDBERG (2007).

A acetalização do benzaldeído ocorre exclusivamente com 1,3-diol. O acetal resultante **A** contém um anel de seis membros isento de tensão (conformação em cadeira), que acomoda ambos os substituintes do anel na posição equatorial, orientação energeticamente favorável. Quando se utilizou a dietil cetona a acetalização foi seletiva com 1,2-diol, formando o acetal de cinco membros **B** e não o acetal **C**. Ainda que **B** apresente maior tensão de anel que o seu isômero de seis membros (o acetal **C**), isto é compensado energeticamente, porque em **B** a tensão torsional ou interações repulsivas são consideravelmente menores. O acetal **C** na conformação em cadeira (mais estável, teoricamente) teria que acomodar um grupo etila em axial. No entanto, as fortes interações repulsivas 1,3-diaxiais com as ligações O-C envolvem energia conformacional tão alta quanto aquela evidenciada por grupos volumosos tais como *t*-butila ou cicloexila.

2.2.3 Catálise heterogênea na síntese de acetais

A adição de glicerol a aldeídos e cetonas produz respectivamente 1,3-dioxolano (**28**) e 1,3-dioxano (**29**), acetais cíclicos, ambos, com grande aplicação industrial e consequentemente forte apelo comercial. (MOTA *et al.*, 2012). Normalmente, a acetalização do glicerol é realizada *via* ácidos fortes em uma típica catálise homogênea (TRIFOI *et al.*, 2016). O solketal (**28**) (**Figura 16**, p. 57), o mais difundido dentre os acetais produzidos a partir do glicerol, é obtido com excelentes rendimentos por catálise ácida homogênea

valendo-se do ácido *p*-toluenossulfônico (APTS) associado a um sistema de desidratação pela utilização do aparato de *Dean-Stark* (SURIYAPRAPADILOK e KITIYANAN, 2011).

Figura 16 – Síntese do solketal em catálise homogênea

Fonte: NANDA (2016)

A procura por reações e ou aparatos que possibilitem a extração da água, produto inevitavelmente formado na reação, tornou-se a tônica na investigação da síntese de acetais. A retirada da água do meio desloca o equilíbrio no sentido dos produtos, favorecendo, dessa forma, a formação do acetal, melhorando muito o rendimento e a conversão da reação. A preocupação com os rendimentos e conversões, no entanto, não são os únicos fatores preponderantes nas pesquisas de desenvolvimento das reações de acetalização, questões ambientais, de reprodutibilidade e de custo são pontos decisivos discutidos na literatura pertinente. Pelo exposto, vários grupos de pesquisa buscam um sistema catalítico capaz de suplantar todas as dificuldades apresentadas pela reação de acetalização do glicerol (TRIFOI *et al.*, 2016).

A acidez é um parâmetro importante no desenvolvimento de catalisadores, na qual ácidos, tais como: H_2SO_4 , HF e H_3PO_4 , são utilizados como eficientes catalisadores em virtude de seus altos valores de constante de acidez (K_a) e a sua eficiente interação com as moléculas reagentes (PANDURANGAN e JERMY, 2006). Entretanto, toxicidade, corrosão e lixiviação dos ácidos líquidos fazem com que a busca por fontes catalíticas alternativas, sejam cada vez maior. Os ácidos devem ainda propiciar fácil separação do produto, possibilidade de recuperação e reutilização (NANDAN *et al.*, 2013). A principal limitação, no entanto, para o uso de catalisadores sólidos está em sua baixa densidade e na força dos sítios ácidos. Além disso, a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos e sua estabilidade em meio aquoso precisam ser estabelecidas (SILVA *et al.*, 2008).

Vários sistemas catalíticos, com ou sem solventes foram desenvolvidos para a acetalização do glicerol, sistemas estes que variam pela aplicação de ácidos minerais fortes como o ácido sulfúrico ou ácidos orgânicos como o APTS. Alguns desses sistemas utilizam catalisadores sólidos ácidos, tais como, resinas aluminossilicatos, zeólitas, MMT - K10 e sílica modificada ou derivados de compostos a base de silício impregnados com metais (metais de transição) entre outras muitas variações (TRIFOI *et al.*, 2016).

Um dos resultados mais bem sucedidos na acetalização do glicerol (envolvendo aldeídos) foi realizada por PATEL E NARKHEDE (2014), utilizando o ácido 12-silicotungstico (SiW_{12}) e o monolacunoso éster tungstato (SiW_{11}), ambos ancorados em matriz MCM-41, que é um suporte a base do surfactante CTBA (brometo de cetiltrimetilamônio) e TEOS (tetraetilortossilicato). A acetalização do glicerol foi conduzida em atmosfera inerte (N_2), com uma relação em mmols de 1 : 1,2 (glicerol:aldeídos), respectivamente, sem solvente e à temperatura ambiente. A acetalização conduzida a temperatura ambiente foi uma grande conquista, apresentando resultados que variaram bastante conforme a estrutura do aldeído empregado, mas que chegaram a uma média de 85% de conversão e 82% de seletividade. Dois problemas, no entanto, comprometem os resultados do método *via* tungstato suportado em MCM-41 (PATEL e NARKHEDE, 2014), o uso de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso representa um custo considerável, principalmente quando o tempo de reação ultrapassa os 60 minutos; outrossim, a quantidade de 30% do catalisador, em relação ao reagente limitante, pode ser considerada muito alta, em razão do elevado custo dos reagentes para o preparo do catalisador. Segundo o autor, o catalisador foi reutilizado por quatro vezes, sem perdas significativas na conversão e seletividade.

SILVA e colaboradores (2008) utilizaram beta zeólita, ZSM-5 e USY resistentes a água, resina ácida Amberlyst-15 e K-10 montmorillonita. As condições das reações de acetalização são descritas assim: aquecimento a 70 °C, massa de catalisador variando para que representasse 1,5 mmol de sítios ácidos por reação. Os pesquisadores descrevem um pré-tratamento para ativar os catalisadores, que utiliza aquecimento em mufla com temperaturas que chegaram até 300 °C. A seletividade foi um dos pontos altos dos resultados. O estudo não mencionou a questão da reutilização dos catalisadores.

Muitos mesocompósitos de sílica e carbono sulfonados já foram sintetizadas e testados, NANDAN e colaboradores (2013) testaram dois meso compostos de sílica, denominados HMS e HSCS (com diferenças no tratamento térmico), ambos obtidos a partir da glicose, ácido sulfúrico, TEOS e SiO_2 . Os catalisadores heterogêneos apresentaram de 2,15 a 2,25 mmol/g de acidez. Os materiais assim obtidos foram testados em aplicações distintas, dentre elas a acetalização do glicerol com a propanona. As condições estabelecidas são similares àquelas já descritas anteriormente, sendo os melhores resultados obtidos com o HSCS (85% de conversão com 99% de seletividade). As condições de reações foram, portanto, 5% (m/m) do catalisador em relação ao reagente limitante (glicerol), relação molar

de 1:6 glicerol/propanona, aquecidos a 70 °C por 30 minutos. Nenhum estudo foi realizado para se determinar a reutilizabilidade dos catalisadores testados.

Recentemente, OGER e colaboradores (2016) comprovaram propriedades inesperadas para o grafeno na catálise da acetalização do glicerol com aldeídos e cetonas. Estudos mecanísticos excluíram a intervenção de espécies ácidas residuais ou cátions metálicos eventualmente presentes na superfície do grafeno. As propriedades eletrônicas peculiares do grafeno são, mais provavelmente, as responsáveis por esta reatividade imprevista. Estudos de reutilizabilidade revelaram a robustez do grafeno sob as condições experimentais, uma vez que, só foi observada uma perda considerável do rendimento após seis ciclos.

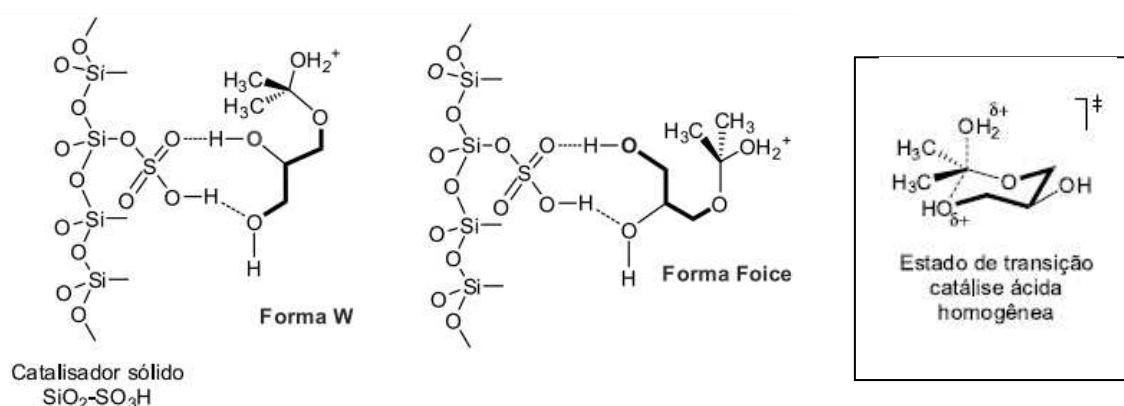
BARBOSA e colaboradores (2016) descrevem a acetalização do glicerol com algumas cetonas e aldeídos valendo-se da irradiação por micro-ondas. Foi utilizado um catalisador de baixo custo relativo, no qual grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) são incorporados a uma matriz SiO_2 (sílica), esta oriunda de areia utilizada em construções. O tratamento térmico da areia com carbonato e ácido clorídrico produz um catalisador com características estruturais micro-meso-macroporosas, amorfa, com acidez de 1,34 mmol de $[\text{H}^+]/\text{g}$ de catalisador com uma área superficial de $115 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ possui uma alta estabilidade mecânica e térmica, permitindo seu uso em aplicações catalíticas em altas temperaturas (aquecimento convencional e irradiação MO). Os pesquisadores relatam a obtenção de acetais com rendimentos que atingem valores maiores que 90%. A reutilização foi também investigada, mostrando que o catalisador ácido $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ possui excelente robustez ao ser reutilizado por até quatro vezes, sem perda significativa de eficiência.

Algumas propostas do mecanismo de condensação em fase sólida mediante a aplicação do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e de similares podem ser encontradas na literatura (NANDA *et al.*, 2013 e KAUTZ *et al.*, 2015).

Uma proposta plausível para o mecanismo de adição foi divulgada por KAUTZ e colaboradores (2015). Na qual, são observadas as interações das hidroxilas primária mais intensa do que a secundária e as conformações possíveis da cadeia carbônica do glicerol que podem assumir arranjos ou conformações descritos na forma W e Foice (**Figura 17**, p. 60). A reação de ciclização acontece pelo ataque nucleofílico das hidroxilas coordenadas adsorvidas. As estabilidades relativas dos produtos parecem não ser o fator preponderante na proporção dos isômeros 1,3-dioxolano e 1,3-dioxano (**28**) e (**29**). A forma em W facilita o ataque da

hidroxila secundária ao carbono que sustenta o grupo abandonador (H_2O) ou ao átomo de carbono catiônico, enquanto que na forma Foice é a hidroxila primária que atua no centro reativo de carbono. A forma W leva à formação do produto cinético e a forma Foice gera o produto de controle termodinâmico. As velocidades de ciclização são diferentes em virtude do complexo formado no catalisador e do arranjo espacial da cadeia do hemiacetal na superfície do catalisador.

Figura 17 - Descrição do modo de complexação do hemiacetal com sílica ácida – $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ com a formação do produto cinético a partir da forma W, do produto termodinâmico a partir da forma Foice e do estado de transição de seis átomos na catálise ácida homogênea



Fonte: Adaptado de KAUTZ *et al.*, (2015).

Os produtos cinético e termodinâmico são formados a partir do hemiacetal protonado ou do cátion oxônio originado após a eliminação da água. O ataque nucleofílico ao centro reativo é favorecido na forma W em virtude da melhor disposição dos orbitais no estado de transição envolvendo cinco átomos.

Outras propostas de mecanismo são sugeridas, no entanto, ainda permanecem no campo da especulação.

2.3 Óleos combustíveis (diesel e biodiesel)

2.3.1 O óleo diesel

O óleo diesel é o combustível de maior produção no Brasil. Possui complexa composição sendo constituído basicamente, por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias orgânicas contendo átomos de enxofre e nitrogênio. A presença destes átomos pode desencadear a formação de gases de elevado teor tóxico e poluente. O óleo diesel é formulado por meio da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto. Atualmente são comercializados diversos tipos de óleo diesel no Brasil, sendo os mais comuns o diesel S-10 também denominado de B8, com a inclusão de 8% em volume de biodiesel, além do S-50 e S-500 que não são misturas com o biodiesel; a simbologia S-10, S-50 e S-500 é referente à quantidade de enxofre presente, 10, 50 e 500 ppm, respectivamente (FERREIRA *et al.*, 2008; FAYYAZBAKHS e PIROUZFAR, 2016).

A demanda por este combustível é uma tendência mundial. O reflexo deste aumento é devido em parte à sua alta durabilidade e estabilidade (GOMES *et al.*, 2013). Os motores a diesel produzem os maiores rendimentos, relacionado ao poder calorífico inferior dos combustíveis⁶ (cerca de 45%), comparada aos demais motores a combustão interna (FERREIRA *et al.*, 2008).

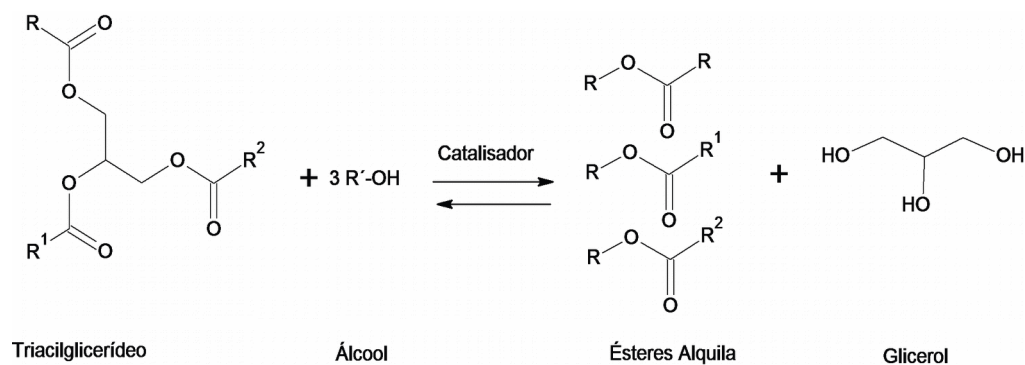
2.3.2 O biodiesel

Em 1937 o pesquisador belga Charles George Chavanne, fez o depósito da patente “*Procédé de transformation d’huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants*”, que visava a transformação de óleos vegetais em ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos de cadeia longa. Chavanne conduziu a obtenção destes ésteres por meio da catálise ácida homogênea (na presença de ácido sulfúrico como catalisador) (DABDOUB; BROZEL, RAMPIN, 2009). Dessa forma, surgia o biodiesel, óleos vegetais transesterificados com

⁶ Poder Calorífico Superior (PCS) é a quantidade de calor produzido por 1 kg de combustível, quando este entra em combustão, em excesso de ar, e os gases da descarga são resfriados de modo que o vapor de água neles seja condensado. Poder Calorífico Inferior (PCI) é a quantidade de calor produzido por 1 kg de combustível, quando este entra em combustão com excesso de ar e os gases de descarga são resfriados até o ponto de ebulição da água, evitando assim que a água contida na combustão seja condensada. Como a temperatura dos gases de combustão é muito elevada nos motores endotérmicos, a água contida neles se encontra sempre no estado de vapor, portanto, o que deve ser considerado é o poder calorífico inferior e não o superior.

álcool (metílico ou etílico) na presença de um catalisador, que poderiam ser usados como combustível em motores a diesel (**Figura 18**) (LEBEDEVAS *et al*, 2006).

Figura 18 - Reação de obtenção do biodiesel



Segundo RAMOS (1999), atribui-se ao biodiesel características muito importantes: é virtualmente livre de enxofre e compostos aromáticos, tem alto número de cetano, possui teor médio de oxigênio em torno de 11%, possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor⁷ que o diesel convencional.

2.4 Motor de ignição por compressão

O motor a diesel, curiosamente, não é chamado assim por utilizar o óleo diesel, que recebeu esse nome por ser o combustível utilizado no motor desenvolvido pelo engenheiro alemão **Rudolf Diesel**. O primeiro protótipo do inventor, inclusive, sequer utilizou o diesel como combustível, mas sim um óleo vegetal. Basicamente, o motor a diesel funciona por combustão interna, a partir da reação química originada da mistura de óleo e do oxigênio presente no ar.

Os motores a pistão de combustão interna são máquinas térmicas motoras cujo objetivo é a obtenção de trabalho a partir da liberação da energia química dos combustíveis (VARELLA e SANTOS, 2010). A energia dissipada é obtida por meio da reação exotérmica entre o combustível e o oxigênio admitido do ar (combustão).

⁷ Ponto de fulgor é a menor temperatura na qual um combustível liberta vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor. O ponto de fulgor, ou ponto de inflamação, não é suficiente para que a combustão seja mantida.

2.4.1 Classificação

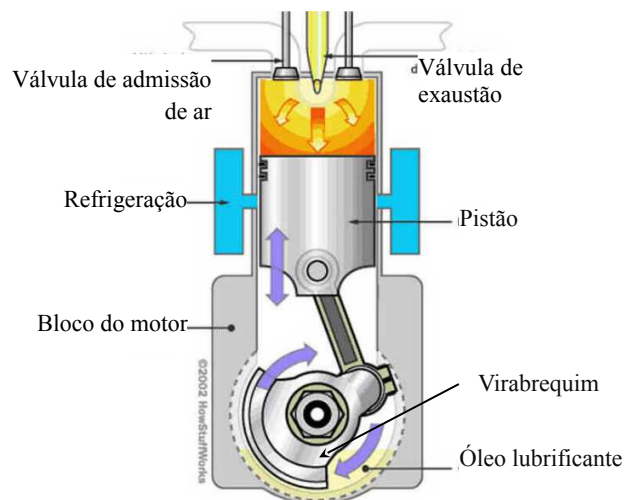
Os motores a pistão de combustão interna podem ser classificados de várias maneiras, entre as quais se destacam (HEYWOOD, 1988):

A) Quanto à fase de compressão.

Nos motores a gasolina e etanol (ciclo Otto) o gás comprimido é uma mistura conveniente de combustível e ar. Nos motores a Diesel o gás comprimido é o ar. Nos motores Otto a mistura ar/combustível é preparada fora da câmara de combustão, sendo levada ao cilindro do motor através de tubulações. A mistura, após ser comprimida é inflamada com auxílio de uma centelha normalmente oriunda de uma vela. Nos motores a diesel o ar é admitido no cilindro e é comprimido, o combustível é injetado na massa de ar comprimida. Quando o ar atinge o ponto de compressão máximo ele se encontra em altas temperaturas (de 327 a 477 °C), uma bomba injeta o óleo diesel e vaporizando o combustível dentro do cilindro. O encontro do ar quente com o óleo diesel provoca uma combustão espontânea empurrando o cilindro para baixo gerando trabalho sobre o virabrequim (**Figura 19**).

B) Quanto ao ciclo de trabalho: motores de dois e quatro tempos. O processo de trabalho em dois tempos acontece a cada giro da árvore de manivelas. Para completar o processo de trabalho o motor de quatro tempos necessita de dois giros completos sobre o virabrequim.

Figura 19 – Fase de compressão em cilindro de um motor a diesel



Fonte: Adaptado de <https://www.howstuffworks.com/>

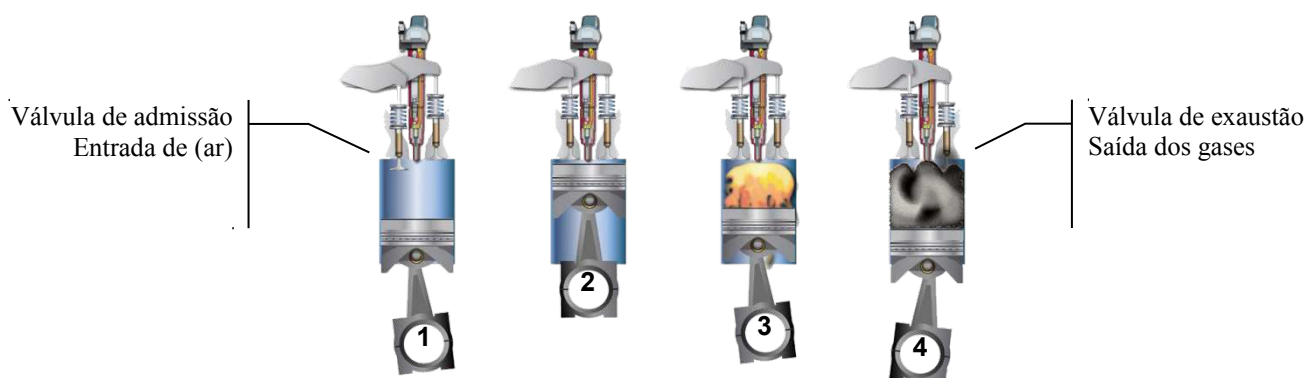
C) Quanto ao número de cilindros: monocilíndricos e policilíndricos.

D) Quanto à disposição dos cilindros: motores a pistão com cilindros em linha, em V, em L, em H, em W, em estrela e com cilindros opostos.

2.4.2 Características em operação

O motor diesel a compressão é a pressão exercida sobre o combustível e o ar, reduzindo o seu volume. Os motores a diesel mais comuns funcionam em quatro tempos (**Figura 20**): (1) Primeiro, o ar é aspirado para dentro do cilindro. (2) Inicia-se a compressão, a temperatura dentro do cilindro aumenta e ocorre retração do volume. (3) O óleo diesel, então, é pulverizado pelo ejetor em gotículas, misturando-se com o ar quente, originando a combustão. (4) O ciclo se encerra na fase de escape, na qual os gases de combustão são expulsos do cilindro (MOLLENHAUER e TSCHÖKE, 2010 e VARELLA e SANTOS, 2010).

Figura 20 - Representação do movimento do cilindro em um motor quatro tempos a diesel



Fonte: Adaptado de <https://www.howstuffworks.com/>

O óleo diesel possui uma série de padrões de especificação, sendo que os que mais afetam a emissão de poluentes são: o número de cetano, teor de enxofre, teor de aromáticos e a densidade (HEYWOOD, 1988).

O atraso de ignição é o tempo entre a injeção do combustível no cilindro e o início da combustão. Se o atraso for muito longo, a combustão é mais violenta (mais ruidosa) e menos eficiente (causando altos níveis de emissões de gases de escape e maior consumo de combustível). Este atraso de ignição é explicado pelo fato de que não houve tempo para que o combustível atingisse a preparação necessária para o motor com ignição de compressão. Esta preparação é acompanhada por acúmulo de peróxidos que iniciam a ignição. Assim, a intensidade de oxidação, atraso da ignição e a temperatura de ignição automática do óleo

combustível dependem da sua composição química (HEYWOOD, 1988; PEREIRA *et al.*, 2012 e TULCAN, 2012)

Os alcanos e alcenos normais são oxidados a uma taxa elevada e a temperaturas mais baixas comparadas aos hidrocarbonetos aromáticos. Por conseguinte, a presença de alcanos e alcenos normais é altamente desejada, pois proporcionam um período de indução mais curto durante a oxidação de combustíveis no motor e os produtos de oxidação (hidroperóxidos) proporcionam uma temperatura de auto-ignição inferior, fácil arranque e trabalho mais suave do motor (HEYWOOD, 1988, TULCAN, 2012 e LI *et al.*, 2014).

Para estimar a capacidade do combustível diesel para inflamar-se é necessário observar dois compostos contidos no diesel com habilidades extremas (melhor e pior) para inflamarem em compressão. O primeiro composto é um alcano, o hidrocarboneto hexadecano ($C_{16}H_{34}$) chamado *n*-cetano. Este líquido se inflama muito facilmente quando comprimido, sendo classificado em uma escala com o valor de 100. A outra referência é o extremo inferior da escala, que foi atribuído ao α -metilnaftaleno ($C_{11}H_{10}$) com um valor de 0 (zero) (HEYWOOD, 1988; RYU, 2009, TULCAN, 2012).

O número de cetano representa, portanto, a porcentagem em volume de *n*-cetano em α -metilnaftaleno que se inflama no combustível diesel a ser medido. Em 1962, devido a dificuldades relacionadas ao manuseio e custos do α -metilnaftaleno, ele foi substituído pelo heptametilnonano, composto mais estável (um isômero C_{16} do cetano). Ao heptametilnonano foi atribuída uma classificação 15 de cetano. O número de cetano é a medida de como o combustível diesel se inflama. Semelhante à classificação do número de octanas que é aplicada à gasolina para avaliar sua estabilidade de ignição, o número de cetano é a classificação atribuída ao combustível diesel para avaliar sua qualidade de combustão. Os motores que operam com combustíveis a diesel, com baixo índice de cetano, são difíceis de dar a partida, especialmente em clima frio (HEYWOOD, 1988 e LI *et al.*, 2014). Quanto maior o seu índice de cetano maiores são as quantidades de alcanos, alcenos e naftenos e menores são as quantidades de aromáticos. Para um bom funcionamento o índice de cetano deve estar compreendido entre 40 a 55. Nem todo o combustível diesel têm esses valores. Para incrementar o número de cetano, inicia-se a oxidação do combustível em fase líquida no motor, antes da formação da mistura combustível vaporizado/ar e, assim, acelera-se a formação de hidroperóxidos. O resultado deste procedimento proporciona uma combustão mais suave, uniforme e estável (HEYWOOD, 1988; MOLLENHAUER e TSCHÖKE, 2010).

Os aditivos como os nitratos de alquila (por exemplo, nitrato de 2-etil-hexila, nitrato de octila, nitrato de *iso*-propila, amilnitrato), alguns éteres e peróxidos, iniciam a oxidação de cicloalcanos e aromáticos, contidos em grandes quantidades em combustíveis diesel, na oxidação (durante a combustão) formam-se radicais que aumentam a taxa de decomposição dos hidrocarbonetos, reduzindo o atraso da ignição facilitando a partida no motor (RIBEIRO, 2007).

Nos motores a diesel as misturas de ar com combustível são menos homogêneas do que na gasolina. O ciclo diesel é regulado apenas pela vazão de combustível, uma vez que a vazão de ar permanece constante com as mudanças de velocidade do motor. Como os motores a diesel geralmente operam com excesso de oxigênio, as emissões de hidrocarbonetos e de monóxido de carbono são minimizadas (HEYWOOD, 1988). O diesel é um combustível menos volátil e seu motor tem a característica de funcionar por ignição espontânea - ambas as características dificultam a mistura. Isso faz com que, para assegurar uma combustão completa, deva existir excesso de ar na câmara de combustão. Na falta desse excesso, há emissão de fuligem, monóxido de carbono (CO), e hidrocarbonetos (HC), por conta da combustão incompleta, e esse motor chega a poluir sete vezes mais o meio ambiente do que a gasolina. As emissões de motores a diesel são compostas por gases, vapores e material particulado (MOLLENHAUER e TSCHÖKE, 2010). Os gases e vapores constituintes incluem o dióxido de carbono (CO₂), o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), e diversos hidrocarbonetos - sendo alguns desses compostos orgânicos voláteis (benzeno, tolueno, xilenos, aldeídos, etc.). Esses poluentes atmosféricos ainda podem interagir entre si ou sofrer fotólise, formando os poluentes chamados secundários, como ozônio, nitratos de peroxiacetila, entre outros (RIBEIRO *et al.*, 2007; RAKOPOULOS *et al.*, 2006).

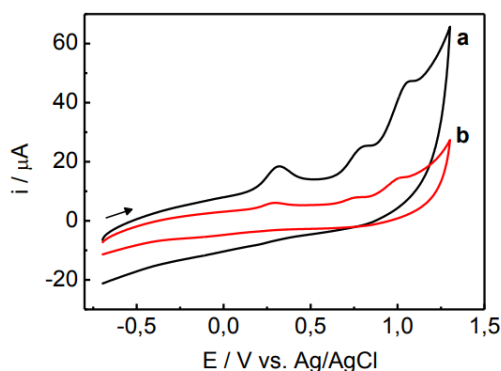
Segundo FAYYAZBAKHS e PIROUZFAR (2016), mais de 95% dos particulados sólidos derivados da exaustão dos motores a diesel têm o tamanho menor que 1 micrômetro cúbico (μm^3 - a milionésima parte de um metro cúbico) o que facilita a sua inalação e penetração nos pulmões.

2.5 Avaliação eletroquímica da capacidade antioxidante por voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica utilizada em estudos eletroquímicos. É usada para obtenção de informação qualitativa sobre reações eletroquímicas, como por exemplo, sobre a termodinâmica de processos redox, a cinética das reações de transferência de eletródos e as reações químicas envolvidas ou processos de adsorção (WANG, 2006). Esta técnica consiste na varredura linear de potencial entre um eletrodo de trabalho e um de referência, ambos inseridos na solução a analisar (aquosa ou não). A varredura de potencial é iniciada em uma direção, enquanto a corrente é medida. Quando se atinge o final da varredura numa direção, inverte-se a mesma até o valor definido como inicial. Este procedimento pode ser efetuado uma vez (um ciclo) ou repetido em ciclos múltiplos (SILVA, 1998; WANG, 2006; OTLES, 2016; BRETT, 1993).

A varredura linear provoca a eletrólise (oxidação ou redução) de um composto em uma solução. Isto só é possível através da alteração do potencial na superfície do eletrodo de trabalho, o que torna a superfície suficientemente positiva ou negativa para receber ou transferir elétrons na análise da solução (VERNASQUI, 2017). O potenciostato então mede a intensidade de corrente resultante em função do potencial aplicado, que é proporcional ao gradiente formado pela diferença de concentração na superfície do eletrodo e a solução, permitindo a quantificação de um composto eletroativo. O voltamograma cíclico é o resultado gráfico da análise (SILVA, 1998). Numa reação reversível, os parâmetros de interesse que se obtêm do voltamograma cíclico são os valores das intensidades de corrente e os potenciais dos picos catódico e anódico (**Figura 21**).

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos para quercetina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ sobre o CPE/PVP⁸ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (a) 1º ciclo e (b) 2º ciclo (PIOVESAN, 2014)



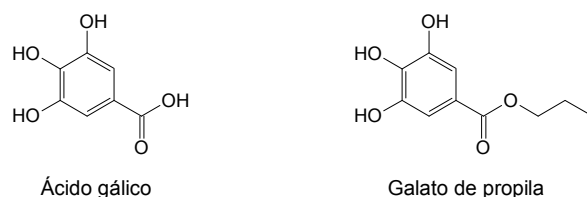
Fonte: PIOVESAN (2014)

⁸ Eletrodo de pasta de carbono modificado com poli(vinilpirrolidona)

Normalmente se utilizam substâncias declaradamente antioxidantes como referência na determinação do perfil de oxidação de uma potencial substância antioxidante. O ácido ascórbico, a quercetina, o fenol, entre tantas outras, são amplamente utilizadas com este propósito. O ácido gálico e seus ésteres também são utilizados como referência (PIOVESAN, 2014). O ácido gálico (**Figura 22**). possui atividade antioxidante que acontece mediante o sequestro de radicais livres. O ácido gálico foi capaz de sequestrar radicais de peroxila identificados somente em meios não-polares (lipídicos) e de radicais hidroxila em meio aquoso (MARINO *et al*, 2014 e NIMSE e PAL, 2015).

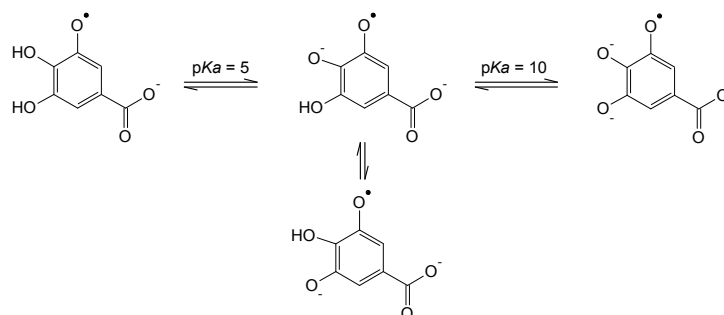
Alguns ésteres do ácido gálico (galatos) têm ampla aplicação como *antioxidante* na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica. Alguns ésteres do ácido gálico, com destaque para o galato de propila, estão sendo testados como aditivos antioxidantes para combustíveis e biocombustíveis, demonstrando resultados promissores, principalmente para atuarem em tanques de depósito de biodiesel e oleodutos (RYU, 2009).

Figura 22 - Estruturas químicas do ácido gálico e do galato de propila



A capacidade de doação de elétrons dos galatos pode ser avaliada quantitativamente com base em suas características eletroquímicas. O ácido gálico e seus derivados alquílicos são oxidados eletroquimicamente no eletrodo de carbono vítreo usando voltametria de pulso diferencial, voltametria cíclica e voltametria hidrodinâmica no eletrodo de disco rotativo e foram facilmente oxidados em soluções ácidas e neutras (GUNCKEL *et al*, 1998; PIOVESAN, 2014). Os três grupos hidroxílicos fenólicos do ácido gálico são propensos à oxidação formando peróxido de hidrogênio, quinonas e semiquinonas (ESLAMI *et al.*, 2010). A oxidação eletroquímica ocorre através de duas etapas de transferência de elétrons (GUNCKEL *et al*, 1998; PIOVESAN, 2014) (**Figura 23**).

Figura 23 - Estrutura química do ácido gálico e o mecanismo de oxidação em meio aquoso (GUNCKEL *et al*, 1998)



3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Métodos cromatográficos

3.1.1 Cromatografia em camada delgada (CCD)

Para o preparo das placas de cromatografia preparativa (CCP) foram utilizadas placas de vidro como suporte. As lâminas de vidro possuíam dimensões aproximadas de 23 x 23 cm e a fixação da película de sílica é descrita a seguir:

Tipo A - Preparou-se uma suspensão usando-se 10g de sílica gel (60 G Merck®) para 20 mL de clorofórmio e 10 mL de metanol. A mistura heterogênea foi agitada por cinco minutos. A suspensão assim obtida foi espalhada sob as placas de vidro fixadas com auxílio de um espalhador.

Tipo B – Para o preparo das suspensões em água destilada, empregou-se, 30 mL de água destilada para 10 g de sílica gel.

Tipo C – A suspensão foi preparada com 30 mL de água destilada, 9,5 g de sílica gel e 0,5 g de AgNO₃.

Utilizou-se sulfato de cálcio (para melhorar a aderência da camada de sílica sobre o suporte) nas placas Tipo A e B. A inclusão de bicarbonato de sódio foi também utilizada (em todos os tipos de placas descritas, quando alguma substância mostrava-se sensível ao pH ácido da sílica gel. Todas as placas eram ativadas a 100 °C (60 minutos); a espessura das placas foram de 0,50, 0,75 e 1,00 mm.

3.1.2 Revelações cromatográficas (WAGNER e BLADT, 1996; MATOS, 1998; GALOTTA, 2005)

- Em câmaras de luz ultravioleta (λ 254 nm) (UV)

- Vapores de iodo em câmara fechada (VI)
- Anisaldeído / ácido sulfúrico (AA)
- Vanilina / ácido sulfúrico (VAS)

3.1.3 Cromatografia em coluna (CC).

A preparação das colunas cromatográficas foi conduzida com adaptações dos procedimentos descritos por STILL (1978).

3.1.3.1 *Flash*

Foram utilizadas colunas de vidro de tamanhos e diâmetros diversos. As eluições foram conduzidas em pressões distintas (30 a 70 psi). A proporção utilizada de amostra e fase estacionária foi de 1:30, exceto para colunas impregnadas com nitrato de prata, que contaram com proporções 1:50.

As fases estacionárias empregadas foram:

- Tipo A - Sílica gel 60 Merck (70 - 230 Mesh)
- Tipo B - Sílica gel 60 Merck impregnada com nitrato de prata 5% (m/m)
- Tipo C - Sílica gel 60 Merck impregnada com bicarbonato de sódio 5% (m/m)

A fase estacionária Tipo B foi preparada solubilizando nitrato de prata (AgNO_3 a 5%); em água destilada, a solução foi então adicionada sobre uma suspensão formada por sílica e água destilada. Transferiu-se a suspensão de sílica, nitrato de prata e água destilada para um balão coberto com papel alumínio. Destilou-se a água da suspensão com auxílio do rotaevaporador à pressão reduzida. O material remanescente foi transferido para uma cápsula de porcelana, igualmente coberta com papel alumínio e mantida na estufa por 8 horas a 100 °C. O material desidratado foi empacotado em coluna de vidro âmbar ou coluna de vidro coberta com papel alumínio. Aguardou-se 45 minutos para a completa sedimentação da fase estacionária.

3.1.4 Cromatografia a gás (CG-FID e CG-EM)

As amostras das reações foram analisadas em cromatógrafo a gás Varian CP-3380 equipado com detector de ionização de chama (FID). Usado no modo split (1/100) com o

hélio 6.0 como gás de arraste. A porcentagem relativa dos produtos das reações foi calculada com o integrador Varian Star 5.52 (Departamento de Química – ICEX-UFMG).

As mesmas amostras foram também analisadas em cromatógrafo a gás Perkin-Elmer Clarus 650 equipado com detector de espectrometria de massas por impacto eletrônico e coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm). Usado no modo split (1/100) com o hélio 6.0 como gás de arraste com fluxo de 2,4 mL/min. As temperaturas do injetor e da fonte de íons foram 260 °C e 220 °C, respectivamente; a energia de ionização foi de 70 eV. As injeções foram de 2 µL. A identificação dos produtos foi realizada pela comparação eletrônica do padrão de fragmentação dos componentes nos espectros de massas com aqueles da biblioteca do banco de dados NIST (LIB2NIST V2.0.2). A porcentagem relativa dos produtos das reações foi calculada com o integrador (Departamento de Química – FACET/UFVJM).

3.2 Métodos espectrométricos

3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier (IV-FT)

Os espectros de infravermelho foram obtidos pela técnica ATR (*Attenuated Total Reflectance*; refletância total atenuada), no espectrômetro HP no modo FT (Departamento de Química, FACET, UFVJM) e os espectros de infravermelho de sólidos foram registrados pelo método de pastilhas de KBr no alcance de 4000-400 cm⁻¹ num espectrômetro Varian 640 funcionando no modo FT (Departamento de Química, USP em Ribeirão Preto).

3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C (1D) foram obtidos em espectrômetros DRX-400 linha *AVANCE* (Departamento de Química, ICEX, UFMG) e Bruker Fourier-300 (Departamento de Química, Facet, UFVJM).

3.2.3 Processadores de FID-RMN

Foram empregados os programas *SpinWorks freeware* (v4.0), *TopSpin* versão 3.5pl.lnk (*Bruker*) e *ChemSketch* para o processamento dos dados oriundos dos aparelhos espectrométricos de ressonância magnética nuclear.

3.3 Catalisador SiO₂-SO₃H

3.3.1 Preparação

Adicionou-se 150,0 g de areia de construção a 300,0 g de Na₂CO₃, que foram homogeneizados em cadinhos de porcelana e aquecidos a 850 °C durante 4 h. A mistura resultante foi transferida, ainda quente, para um funil de placa sinterizada e lavada com 750 mL de água fervente. A solução filtrada foi acidificada com HCl 1,0 M até o pH = 1,0; filtrou-se o precipitado branco a vácuo; secou-se em uma estufa a 400 °C. A sílica resultante foi passada em tamis de 24 mesh para padronização das partículas formadas. Após a padronização 10 g dessa sílica foram misturadas com 10 mL de H₂SO₄ (10M), agitou-se a solução por 12 h à temperatura ambiente. A mistura foi filtrada a vácuo, o material retido foi seco a 200 °C durante 4 h. O catalisador, assim obtido, foi arrefecido e armazenado no dessecador a vácuo. Titulou-se o catalisador (titulação potenciométrica) encontrando-se o valor médio de 1,34 mmol de H⁺/grama de catalisador (SANTOS *et al.*, 2016).

3.3.2 Caracterização

As análises foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Química da Universidade de São Paulo (USP) em Ribeirão Preto. A sílica e o catalisador produzidos foram caracterizados por adsorção de nitrogênio (BET), DRX, EDS, IV, MEV. Para a determinação da área superficial e da porosidade empregou-se a técnica BET (Micrometric ASAP 2010). Padrões de difração de DRX foram coletados em um difratômetro RIGAKU, operado a 30 kV e 20 mA e utilizando radiação CuKα ($\lambda = 0.15405$ nm). Os EDSs foram realizados em um equipamento da IXRF Systems, modelo 500 Digital Processing. A análise térmica diferencial (DTA) foi realizada usando um analisador Perkin Elmer 1700 (SANTOS, *et al.* 2016).

3.4 Análises Termogravimétricas (TGA)

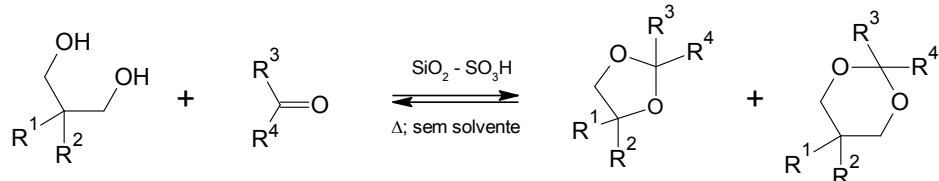
As curvas de TGA/DTG/DTA dinâmicas do catalisador, foram obtidas em um analisador Perkin Elmer DTA 1700, com fluxo de nitrogênio (ar sintético) de 50 mL min⁻¹, variando as razões de aquecimento, massa e tempo. O equipamento foi submetido a uma corrida prévia com o padrão de oxalato de cálcio mono hidratado e somente após a normalização do equipamento procedeu-se com as análises.

3.5 Síntese dos acetais cíclicos (Tabela 7).

As sínteses dos acetais cíclicos foram identificadas com as séries **S1** à **S4**:

- Na série **S1** utilizou-se o 2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol (**1**) (TMOP) e as cetonas (**7**), (**9**) e (**10**) (Tabela 6 e Figura 24, p.74).
- Na série **S2** foi utilizado o 2,2-dimetilpropano-1,3-diol (NPG) e as cetonas (**7**), (**9**) e (**10**) (Tabela 6 e Figura 25, p.74).
- Nas séries **S3** e **S4** empregou-se o glicerol (**3**) com todas as cetonas e aldeídos (Figura 26 e 27, p.75).

Tabela 6 – Equação geral de obtenção dos acetais cíclicos e as respectivas séries de síntese

		<p>Poliol + Composto carbonilado $\xrightarrow[\Delta; \text{sem solvente}]{\text{SiO}_2 - \text{SO}_3\text{H}}$ Acetais cíclicos</p>		
Série de síntese	Poliol	Composto carbonilado		
S1	TMOP (1): R ¹ = CH ₂ CH ₃ R ² = CH ₂ OH	Cetonas	Propanona* (4): R ³ = R ⁴ = CH ₃	
			Butan-2-ona* (5): R ³ = CH ₃ e R ⁴ = CH ₂ CH ₃	
			Ciclobutanona* (6): R ³ = R ⁴ = -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	
S2	NPG (2): R ¹ = R ² = CH ₃		Ciclohexanona (7): R ³ = R ⁴ = -CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -	
	Glicerol (3): R ¹ = H e R ² = OH		Ciclononanona (8): R ³ = R ⁴ = -CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₂ -	
S3			Acetofenona (9): R ³ = CH ₃ e R ⁴ = C ₆ H ₅	
				Benzofenona (10): R ³ = R ⁴ = C ₆ H ₅
S4		Glicerol (3)		Aldeídos
	Fenilacetaldeído (12): R ³ = H e R ⁴ = CH ₂ C ₆ H ₅			
	Benzaldeído (12): R ³ = H e R ⁴ = C ₆ H ₅			
	<i>p</i> -(Dimetilamino) benzaldeído (13): R ³ = H e R ⁴ = (C ₆ H ₅)N(CH ₃) ₂			

* Cetonas utilizadas somente na série S3

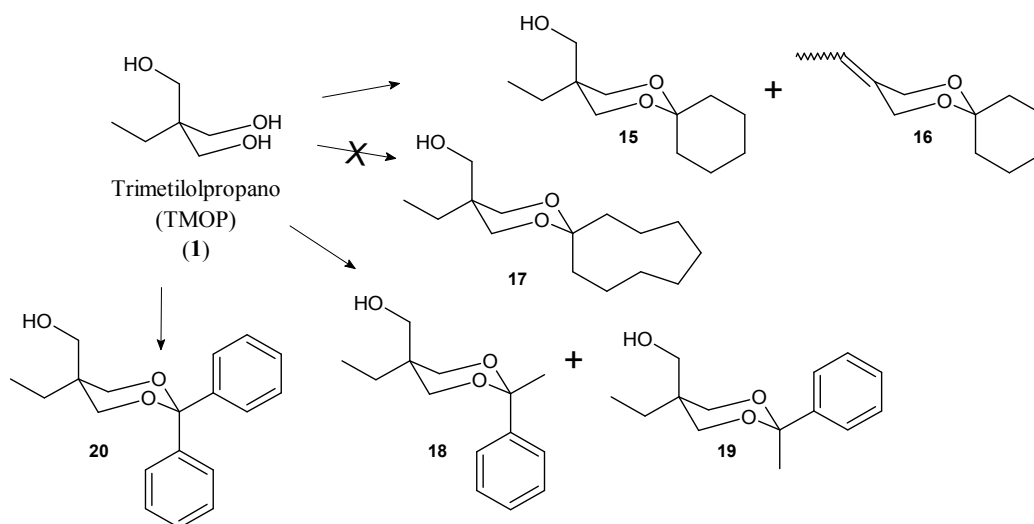
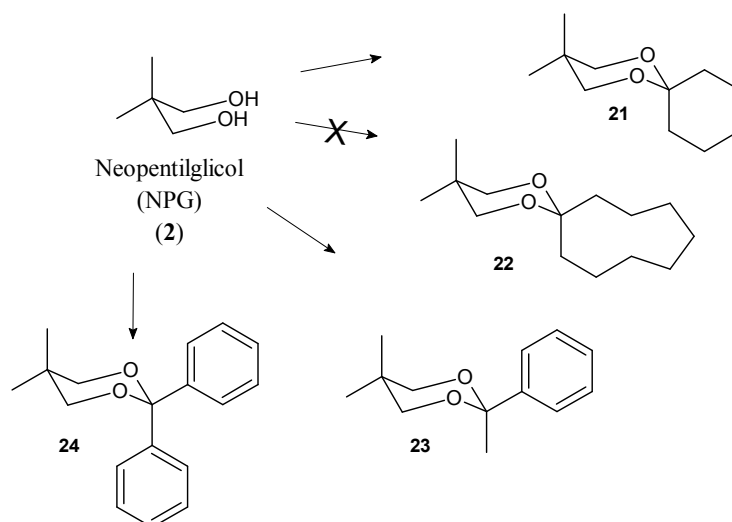
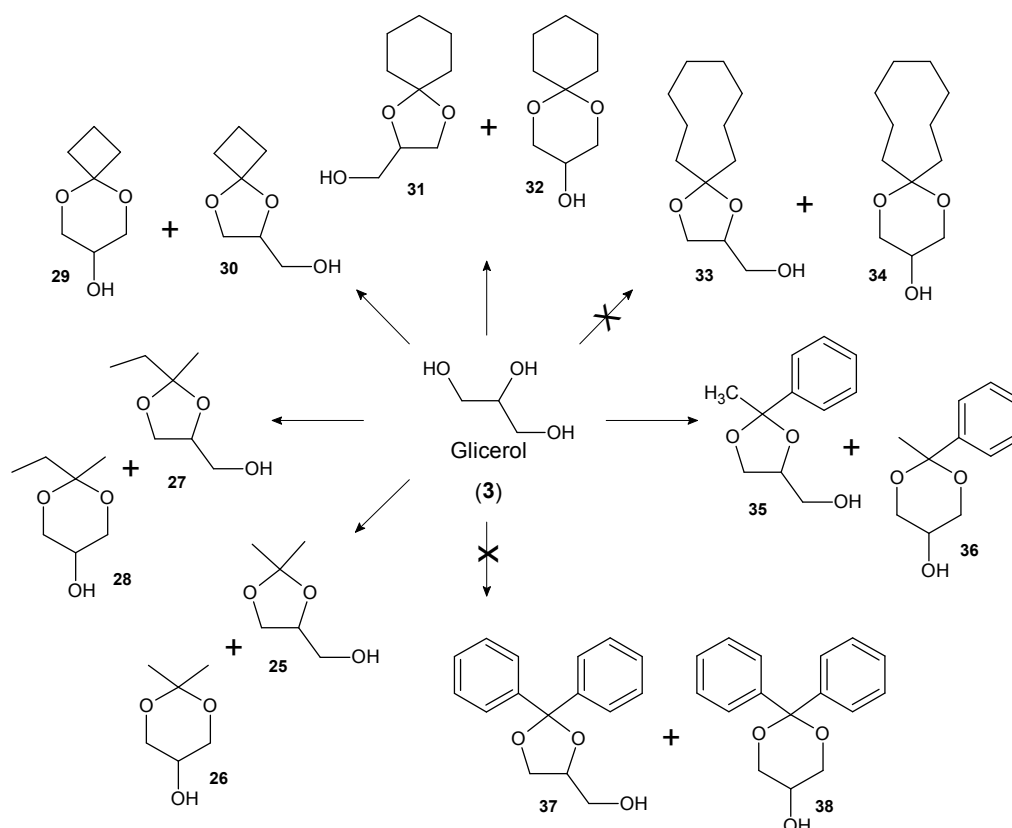
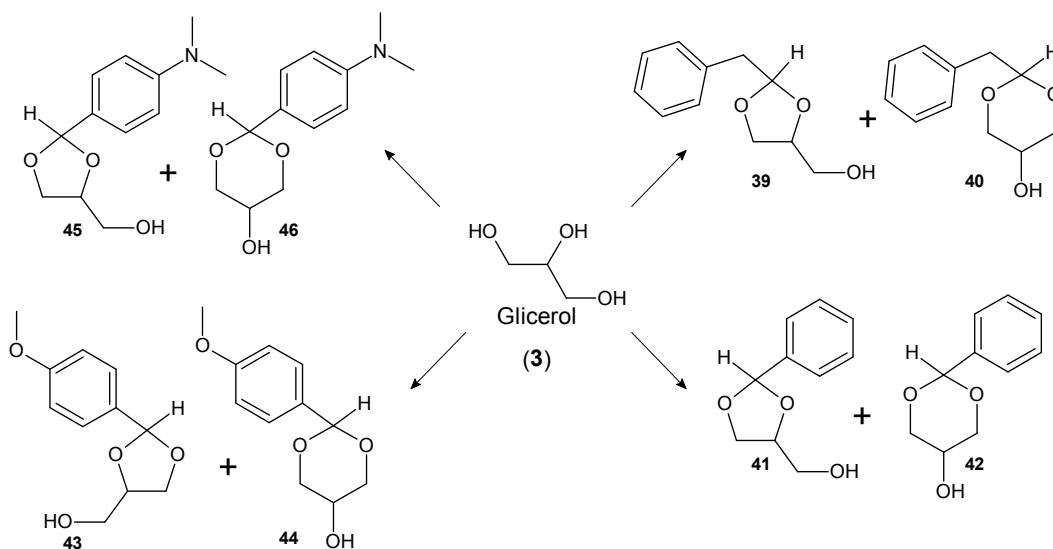
Figura 24 – Estruturas químicas dos acetais cíclicos obtidos na **Série S1****Figura 25** – Estruturas químicas dos acetais cíclicos obtidos na **Série S2**

Figura 26 – Estruturas químicas dos acetais cíclicos obtidos na Série S3

*Os acetais **33**, **34** e **37**, **38** não foram formados na reação de condensação do glicerol com a ciclononona e benzofenona, respectivamente.

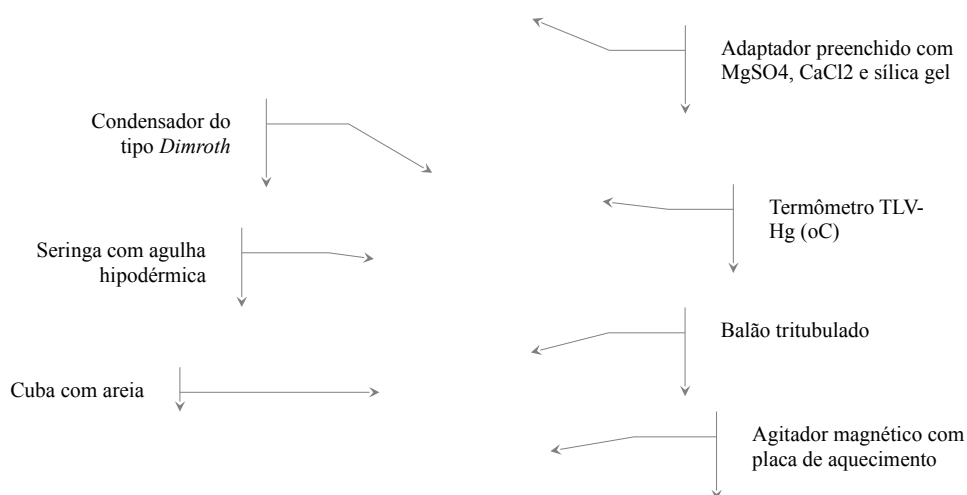
Figura 27 – Estruturas químicas dos acetais cíclicos obtidos na Série S4

*A reação de condensação com formaldeído (em solução aquosa 45%) não resultaram na formação acetal esperado.

3.5.1 Procedimento geral para obtenção dos acetais cíclicos

Reação: em um balão tritubulado de fundo redondo de 25 mL foram adicionados o álcool, (2 mol equivalentes), o aldeído ou a cetona (previamente destilados ou recristalizados; 1 mol equivalente) e o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (20% em massa em relação ao reagente limitante). Ao balão, foi introduzido um condensador do tipo *Dimroth*. A segunda boca foi fechada com uma rolha de saia equipada com uma agulha hipodérmica em aço inox e, finalmente, à terceira boca foi acoplado um termômetro de líquido (mercúrio) em vidro (TLV-Hg) de imersão, escala em graus Celsius – Montagem de refluxo A (**Figura 28**).

Figura 28 Montagem do aparato para as reações de obtenção dos acetais cíclicos



Fonte: o autor

A mistura foi submetida à agitação vigorosa e constante a temperaturas que variaram de 80 a 120 °C, por um período compreendido entre 2 a 12h, dependendo da acetona ou aldeído empregado. O desenvolvimento da reação foi acompanhado por CCD (acetato de etila e hexano 1:4 e 1:9, reveladores VI, AA e VAS). Após este período retirou-se o aquecimento e a reação permaneceu sob agitação moderada até que a temperatura, dentro do balão, atingisse a temperatura ambiente (20 - 25 °C).

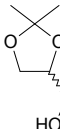

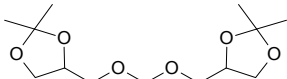

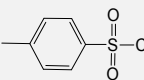
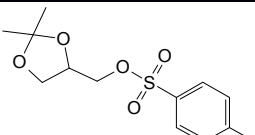
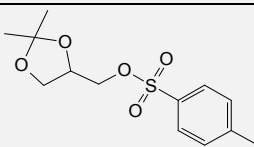
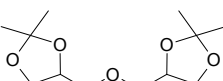

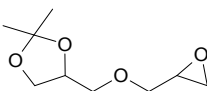
Elaboração: à mistura foram adicionados três volumes iguais de éter etílico (3x10 mL), agitada vigorosamente à temperatura ambiente por um período de 5 minutos, sendo em seguida filtrada a vácuo, novamente lavada com éter etílico (2x10 mL). Após a extração, adicionou-se sulfato de magnésio na solução etérea que permaneceu que permaneceu em

decantação por 2h. Filtrou-se a solução decantada em papel de filtro *Whatman* (WHAT-1001-055, 55 mm) e concentrou-se sob vácuo (600 mmHg) com auxílio de um rotaevaporador (banho-maria a 40°C), obtendo-se, dessa forma, líquidos coloridos e densos. O líquido forneceu uma mistura composta que variou para cada reação – conforme acusado pelos cromatogramas e espectros de massas (CG/EM). Para a separação dos produtos formados realizou-se a cromatografia em coluna (*Flash*), sendo a eluição isocrática, utilizando como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano em diferentes proporções 1:4, 1:6 e 1:9 (v/v). Algumas reações demandaram cromatografia em coluna com sílica gel 60 impregnada com nitrato de prata ou a cromatografia em coluna por exclusão em gel utilizando Sephadex LH-20 e G-25.

3.6 Série de síntese S5 (Tabela 7). Nesta série de síntese foram obtidos quatro produtos oriundos do solketal (**25**):

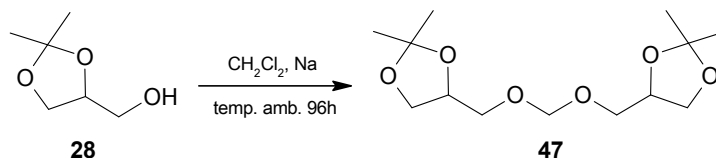
bis,bis(dioxolano) (**47**); bis-dioxolano (**48**), tosilato de solketila (**49**); epóxi(dioxolano) (**50**)

Tabela 7 – Série de síntese S5, obtenção dos derivados do solketal (**25**)

Série de síntese S5			
Reação	Nucleófilo	Substrato eletrofílico	Derivados do solketal
R1	 Solketal (25)	 Diclorometano	 Bis,bis(dioxolano) (47)
R2		 Formaldeído	
R3		 Cloreto de <i>p</i> -toluenossulfonila	 Tosilato de solketila (49)
R4		 Tosilato de solketila (49)	 Bis(dioxolano) (48)
R5		 Epicloridrina	 Epóxi(dioxolano) (50)

Fonte: o Autor

3.6.1 (S5-R1) – Síntese do 4,4'-[metanodiilbis(oxometanodiil)]bis(2,2-dimetil-1,3-dioxolano) **47** via condensação com diclorometano



Reação: em um balão bitubulado de fundo redondo (25 mL), imerso em um banho de gelo, foram adicionados 0,06 g de sódio metálico (2,40 mmol). Com o auxílio de uma seringa hipodérmica com agulha em inox, foram adicionados sobre o sódio metálico, gota a gota, o solketal 0,63 mL (2,14 mmol) a mistura permaneceu em agitação moderada. Observou-se o desprendimento de gás (H_2) e, neste momento iniciou-se a adição de diclorometano (CH_2Cl_2), previamente destilado. Após quinze minutos de reação retirou-se o banho de gelo. A mistura foi deixada à temperatura ambiente (22 °C) em agitação moderada e monitorada por CCD (acetato de etila e hexano 1:5) que revelou a formação de um produto majoritário após 96h de reação a temperatura ambiente.

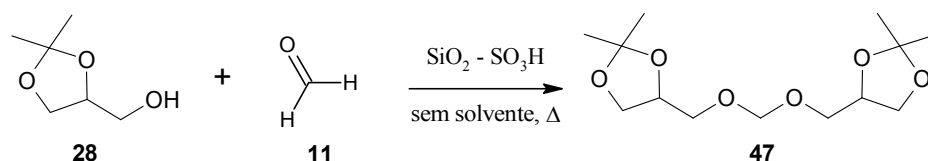
Elaboração: a mistura foi extraída com éter dietílico (3x15 mL), a fase orgânica obtida foi deixado em repouso (3h) com sulfato de magnésio anidro (1g). Filtrou-se a fase orgânica e concentrou-se em seguida com auxílio de um rotaevaporador. O procedimento de síntese padrão forneceu um líquido ligeiramente amarelo. A **Tabela 8** resume as condições de reação e de elaboração.

Tabela 8 – Condições de reação e elaboração de S5 – R1.

Reação S5 – R1		Tempo de reação 96h / Temperatura ambiente
Reagentes	Solketal (25) (132,16 Da; $d^{20}_D = 1,06 \text{ g/cm}^3$)	0,63 mL / 10,8 mmol
	Diclorometano (120,14 Da ; $d^{20}_D = 1,32 \text{ g/cm}^3$)	excesso
	Sódio metálico (2,2 a 3,6 mol equivalente / solketal)	40 a 65 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:5 (v/v)	1 mL CCD / 200 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	45 mL

Fonte: o Autor

3.6.2 (**S5-R2**) – Síntese do 4,4'-[metanodiilbis(oxometanodiil)]bis(2,2-dimetil-1,3-dioxolano) **47** via condensação com formaldeído (**11**).



Reação: em um balão tritubulado de 25 mL de fundo redondo foram adicionados 1,06 g de uma solução de formaldeído (45%) em água (0,0149 mol). Com o auxílio de uma seringa hipodérmica com agulha em inox, foram adicionados 3,90 mL de solketal (0,0313 mol) em agitação constante e moderada. A mistura foi aquecida a 100 °C e permaneceu em refluxo por 3h quando a CCD (acetato de etila e hexano 1:5) revelou a formação de um produto cujo R_f foi comparado ao composto (**47**) isolado em S5-R1.

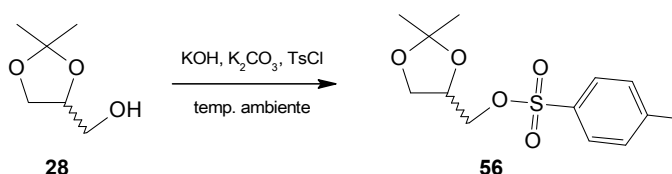
Elaboração: a mistura foi extraída com éter dietílico (3x25 mL), a fase orgânica obtida foi deixado em repouso (5h) com sulfato de magnésio anidro (2g). Filtrou-se a fase orgânica e concentrou-se em seguida com auxílio de um rotaevaporador. O procedimento de síntese padrão forneceu um líquido ligeiramente amarelo. A **Tabela 9** resume as condições de reação e de elaboração.

Tabela 9 – Condições de reação e elaboração de **S5 – R2**.

Reação S5 – R2	Tempo de reação 96h / Temperatura ambiente	
Reagentes	Solketal (25) (132,16 Da; $d^{20}_4 = 1,06 \text{ g/cm}^3$)	0,63 mL (31,3 mmol)
	Solução de formaldeído (45%)	1,06g (14,9 mmol)
	SiO ₂ -SO ₃ H	206 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:5 (v/v)	1 mL CCD / 400 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	75 mL

Fonte: o Autor

3.6.3 (**S5-R3**) Síntese do tosilato de solketila ou (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil-4-metilbenzenos-sulfonato (**49**). Adaptado de KAZEMI e colaboradores (2007).



Em um almofariz a mistura formada por K₂CO₃ (1g/mmol de solketal), solketal (10 mmol), KOH (50 mmol) foi macerada vigorosa e ininterruptamente (temperatura ambiente) durante cinco minutos. Após esse período adicionou-se cloreto de tosilato (15 mmol), observou-

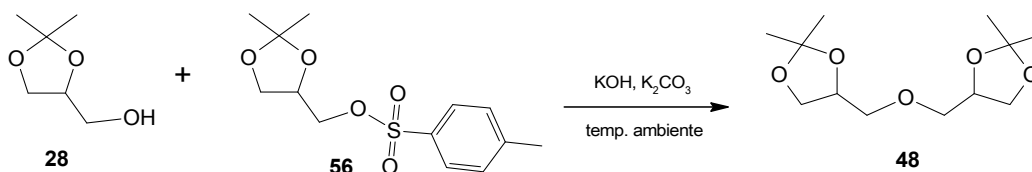
se o aquecimento da mistura (reação fortemente exotérmica 80 °C). A mistura foi novamente macerada, desta vez com o acréscimo de álcool *i*-propílico (4x1 mL), para a retirada do excesso de cloreto de tosila. Durante o segundo de maceração amostras foram retiradas para monitoramento *via* CCD utilizando-se como eluente a mistura binária de acetato de etila e hexano 1:5, que permitiu verificar a formação de um produto majoritário após 5 minutos.

O material foi extraído com éter dietílico (3x10 mL) e a fase orgânica assim obtida permaneceu em repouso por 3h com 2g sulfato de magnésio anidro. Filtrou-se a fase orgânica e concentrou-se em seguida com auxílio de um rotaevaporador. O procedimento de síntese forneceu um líquido ligeiramente amarelo. As análises por CG-EM mostraram se tratar da mistura contendo o produto tosilado (**49**) e o material de partida. Para a separação dos produtos realizou-se uma cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, tendo como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:6 (v/v). Obteve-se, dessa forma, o tosilato de solketila (**49**); FM: C₁₃H₁₈O₅S / *M*: 286,34 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 10** (p.80).

Tabela 10 – Condições de reação e elaboração de **S5 – R3**.

Reação S5 – R3	Tempo de reação 10 min / Temperatura ambiente	
Reagentes	Solketal (25) (132,16 Da; d ²⁰ = 1,06 g/cm ³)	0,63 mL / 10,8 mmol
	Cloreto de tosila (120,14 Da; d ²⁰ = 1,32 g/cm ³)	excesso
	KOH (2,2 a 3,6 mols-equivalente / solketal)	40 a 65 mg
	K ₂ CO ₃	
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:5 (v/v)	1 mL CCD / 100 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	30 mL
	Álcool isopropílico	4 mL

3.6.4 (**S5-R4**) Síntese do dímero de solketila, bis(dioxolano) ou 4,4'-(oxidimetanodiil)bis(2,2-dimetil-1,3-dioxolano) (**48**)



Em um balão de fundo redondo de 50 mL foi adicionado à mistura formada por K₂CO₃ (10 mmol), solketal (**25**) (10 mmol), KOH (30 mmol) foi agitada vigorosa e ininterruptamente (temperatura ambiente) durante 15 minutos. Após esse período adicionou-se o tosilato de solketila (**49**) (15 mmol), observou-se o aquecimento da mistura (reação

fortemente exotérmica 80 °C). A mistura foi novamente macerada, desta vez com o acréscimo de álcool *i*-propílico (4x1 mL), para a retirada do excesso de cloreto de tosila. Durante o segundo de maceração amostras foram retiradas para monitoramento *via* CCD utilizando-se como eluente a mistura binária de acetato de etila e hexano 1:5, que permitiu verificar a formação de um produto majoritário após 5 minutos.

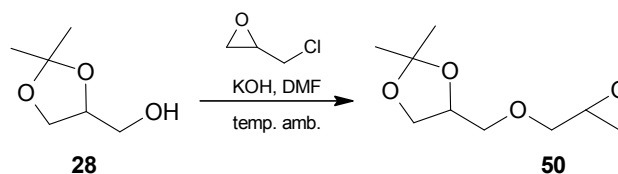
O material foi extraído com éter dietílico (3x10 mL) e a fase orgânica assim obtida permaneceu em repouso por 3h com 2g sulfato de magnésio anidro. Filtrou-se a fase orgânica e concentrou-se em seguida com auxílio de um rotaevaporador. O procedimento de síntese forneceu um líquido ligeiramente amarelo. As análises por CG-EM mostraram se tratar da mistura contendo o produto tosilado (**49**) e o material de partida. Para a separação dos produtos realizou-se uma cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, tendo como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:6 (v/v). Obteve-se, dessa forma, o tosilato de solketal (**49**); FM: C₁₃H₁₈O₅S / *M*: 286,34 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 11** (p.81).

Tabela 11 – Condições de reação e elaboração de **S5 – R4**.

Reação S5 – R4	Tempo de reação 10 min / Temperatura ambiente	
Reagentes	Soketal (132,16 Da; d ²⁰ = 1,06 g/cm ³)	0,63 mL / 10,8 mmol
	Cloreto de tosila (120,14 Da ; d ²⁰ = 1,32 g/cm ³)	excesso
	KOH (2,2 mol equivalente / solketal)	40 a 65 mg
	K ₂ CO ₃ (0,5 mol equivalente / KOH)	
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:5 (v/v)	1 mL CCD / 100 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	30 mL
	Álcool isopropílico	4 mL

3.6.5 (**S5-R5**) – Síntese do 4,4'-[metanodiilbis(oxometanodiil)]bis(2,2-dimetil-1,3-dioxolano)

50



Em um balão bitubulado de fundo redondo (50 mL), imerso em um banho de gelo, foram adicionados 1,11 g de epicloridrina (0,01 mol). Com o auxílio de uma seringa hipodérmica com agulha em inox, foram adicionados sobre a epicloridrina, gota a gota, uma solução, previamente preparada, de solketal 1,32 g (0,01 mol) e 1,5 equivalentes em mol de

KOH (0,015 mols – 0,84 g) diluídos em 5 mL de DMF, a mistura permanece em agitação moderada. Observou-se o aquecimento da mistura. Retirou-se o banho de gelo após a adição da epicloridrina. A mistura foi deixada à temperatura ambiente e monitorada por CCD (acetato de etila e hexano 1:6) que revelou a formação de um produto majoritário após 24h de reação a temperatura ambiente.

A mistura foi extraída com éter dietílico (3x15 mL), a fase orgânica obtida permaneceu em repouso por 3h com sulfato de magnésio anidro (1,0 g). Filtrou-se a fase orgânica e concentrou-se em seguida com auxílio de um rotaevaporador (350 mmHg). O líquido era formado pela mistura do epóxi(dioxolano) (**50**), incluindo uma quantidade apreciável do solketal (28%) que não reagiu. Para a separação dos produtos realizou-se uma cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática e o eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:6 (v/v). Foi obtido, dessa forma, o epóxi(dioxolano) **50**; FM: $C_9H_{16}O_4$ / M : 188,21 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 12** (p.82).

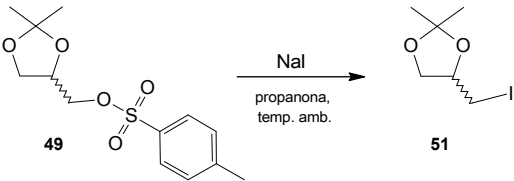
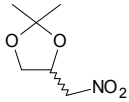
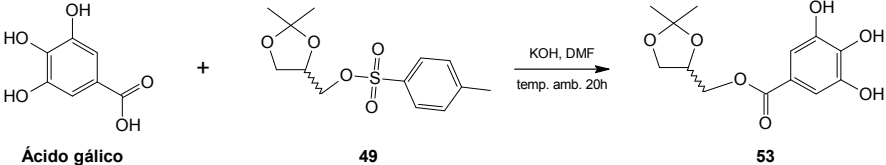
Tabela 12 – Condições de reação e elaboração de **S5 – R5**.

Reação S5 – R5		Tempo de reação 96h / Temperatura ambiente	
Reagentes	Solketal (132,16 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,06 g/cm ³)	1,32 g / 0,01 mol	
	Epicloridrina (92,52 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,32 g/cm ³)	excesso	
	KOH (1,5 mol equivalentes / solketal)	0,84 g	
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:5 (v/v)	1 mL CCD / 600 mL CC <i>Flash</i>	
	Éter dietílico	45 mL	

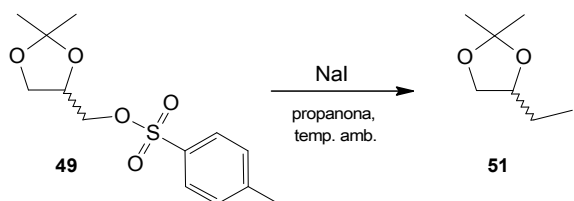
Fonte: o autor

3.7 Série de síntese S6 – Obtenção do iodeto de solketila (51), tentativa de obtenção do nitrito de solketila (52) e obtenção do galato de solketila (53)

Tabela 13 – Série de síntese S6

Série de síntese S6	
Reação	Equação, condições e produtos
R1	
R2	NaNO ₂ + tosilato de solketila (49) em THF
R3	NaNO ₂ + iodeto de solketila (51) em acetona
	
R4	

3.7.1 (S6-R1) Síntese do iodeto de solketila ou 2-(iodometil)-1,4-dioxaspiro[4.5]decano (49).



Em um balão bitubulado de fundo redondo (25 mL) equipado com um condensador de refluxo foram adicionados 210 mg de iodeto de sódio anidro (1,4 mmol). Com o auxílio de uma seringa hipodérmica com agulha inox, foram adicionados, gota a gota, uma solução formada por 200 mg de tosilato de solketila (49) (0,70 mmol) em 2,0 mL de propanona (previamente destilada e seca). A mistura foi deixada à temperatura ambiente e monitorada por CCD (eluição em acetato de etila e hexano, 1:5) que revelou a formação de um produto majoritário após 36 h de reação a temperatura ambiente. Ensaios foram realizados submetendo a mistura ao refluxo com monitoramento por CCD. Os rendimentos foram mais modestos se comparados aos ensaios em temperatura ambiente. Rendimento e conversão

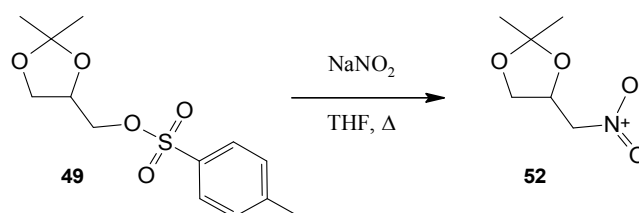
superiores foram obtidos em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso conduzidas enclausuradas em *glove box* preenchida por nitrogênio gasoso 2.0 (*Air Liquide*).

A mistura foi extraída com éter dietílico (3x5 mL) e água fria (5°C), a fase orgânica permaneceu em repouso por 3h com sulfato de magnésio anidro (100 mg). Filtrou-se a fase orgânica e concentrou-se em seguida com o auxílio de um rotaevaporador. O procedimento forneceu um líquido amarelo. O líquido era formado pelo produto esperado o iodeto de solketila (**51**), incluindo uma pequena quantidade do tosilato de solketila (**49**) que não reagiu, conforme análise pela CG-EM. Para a separação dos produtos realizou-se uma CCD preparativa, sendo a eluição isocrática, tendo como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:6 (v/v). Obteve-se, dessa forma, o iodeto de solketila **49**; FM: C₁₃H₂₄O₆ / M: 276,326 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 14**.

Tabela 14 – Condições de reação e elaboração de **S6 – R1**.

Reação S6 – R1	Tempo de reação 36h / Temperatura ambiente	
Reagentes	Soketal (132,16 g/mol; d ²⁰ = 1,06 g/cm ³)	0,63 mL / 10,8 mmol
	Iodeto de sódio (120,14 g/mol ; d ²⁰ = 1,03 g/cm ³)	(0,54 g) / 5,2 mmol
	Propanona	104 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:9 (v/v)	1 mL CCD
	Éter dietílico	45 mL

3.7.2 (S6-R2) Tentativa de síntese do nitrito de solketila (**52**).

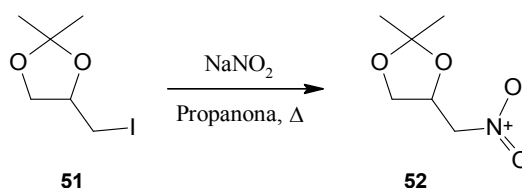


Em um balão bitubulado de fundo redondo (15 mL) equipado com um condensador de refluxo foram adicionados 69 mg de nitrito de sódio anidro (1,0 mmol). Com o auxílio de uma seringa hipodérmica com agulha inox, foram adicionados, gota a gota, uma solução formada por 200 mg de tosilato de solketila (**49**) (0,70 mmol) em 2,0 mL de THF (previamente destilado e seco). A mistura foi submetida a refluxo e monitorada por CCD (elução em acetato de etila e hexano, 1:5) que após 4h de reação não revelou a formação do produto desejado o nitrito de solketila.

Tabela 15 – Condições de reação e elaboração de **S6 – R2**.

Reação S6 – R2	Tempo de reação 36h / Temperatura ambiente	
Reagentes	Tosilato de solketila (286,34 g/mol)	0,20 g / 0,7 mmol
	Nitrito de sódio (69 g/mol)	0,069 g / 1,0 mmol
	THF	2,0 mL
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:5 (v/v)	1 mL CCD

3.7.3 (S6-R3) Tentativa de síntese do nitrito de solketila (**52**) *via* iodeto de solketila (**51**)

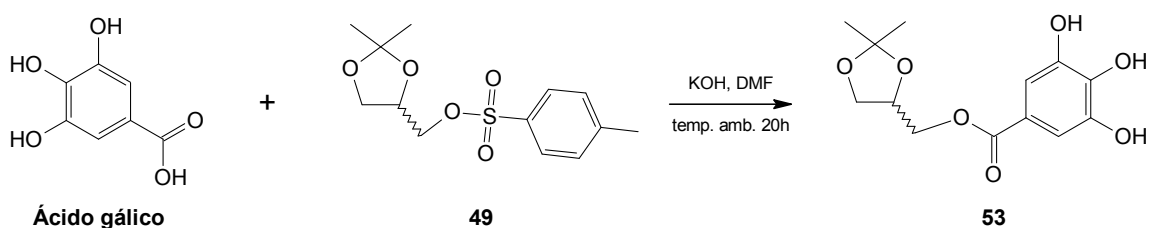


Em um balão bitubulado de fundo redondo (15 mL) equipado com um condensador de refluxo foram adicionados 128 mg de nitrito de sódio anidro (1,3 mmol). Com o auxílio de uma seringa hipodérmica com agulha inox, foram adicionados, gota a gota, uma solução formada por 242 mg de iodeto de solketila (**51**) (1,0 mmol) em 2,0 mL de propanona (previamente destilada e seca). A mistura foi submetida a refluxo e monitorada por CCD (eluição em acetato de etila e hexano, 1:5) que após 4h de reação não revelou a formação do produto desejado o nitrito de solketila.

Tabela 16 – Condições de reação e elaboração de **S6 – R3**.

Reação S6 – R3	Tempo de reação 36h / Temperatura ambiente	
Reagentes	Iodeto de solketila (242,05 g/mol)	242 mg / 1,0 mmol
	Nitrito de sódio	128 mg / 1,3 mmol
	Propanona	2 mL
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:5 (v/v)	1 mL CCD

3.7.4 (S6-R4) Síntese do galato de solketila ou (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil-3,4,5-trihidroxibenzoato (**53**).



Em um balão contendo, uma solução formado por KOH (1 equivalente por mol de ácido gálico), ácido gálico (10 mmol), DMF (10 mL) foram adicionados 1,2 equivalentes em mol de tosilato de solketila (**49**). A adição foi realizada gota a gota a uma temperatura de 10 °C durante dois minutos. Após o período de adição, elevou-se a temperatura para a ambiente (22 °C) e a mistura permaneceu em agitação por 24h, quando a CCD (acetato de etila e hexano 1:1) revelou a formação de quatro produtos.

A mistura foi extraída com éter dietílico (3x10 mL), a fase orgânica permaneceu em repouso por 3h com sulfato de magnésio anidro. Filtrou-se a fase orgânica e concentrou-se em seguida com auxílio de um rotaevaporador. O procedimento de síntese forneceu um líquido escuro, o líquido era formado pelo éster (**53**), incluindo uma pequena quantidade de solketal (**25**) e do ácido gálico (**53**) que não reagiu. A purificação do galato de solketila (**53**) foi feita por cromatografia preparativa (CCDP), utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:2 (v/v). Obteve-se, dessa forma, o galato de solketila **56**; FM: $C_{13}H_{16}O_7$ / M : 284,26 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 17**.

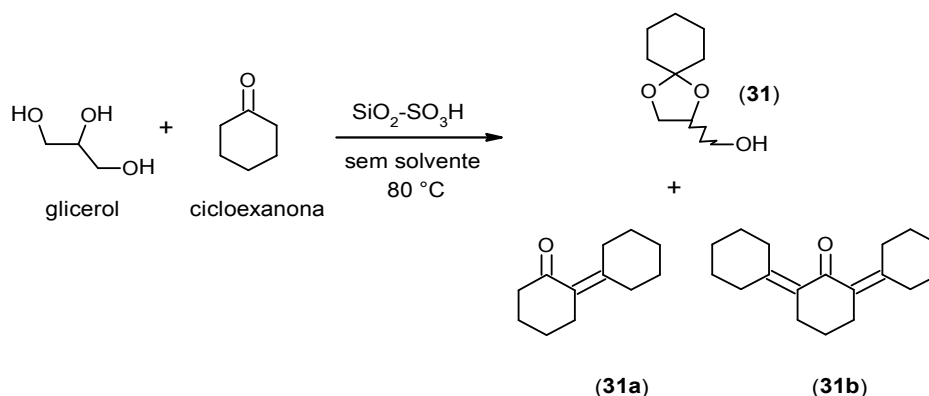
Tabela 17 – Condições de reação e elaboração de **S5 – R4**.

Reação S6 – R4		Tempo de reação 10 min / Temperatura ambiente
Reagentes	Ácido gálico (170,12 g mol ⁻¹)	0,63 mL / 10,8 mmol
	Cloreto de toсила (120,14 Da ; d ²⁰ = 1,32 g/cm ³)	1,2 eq. mol
	KOH	1,0 eq. mol
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:3 (v/v)	1 mL CCD / 10 mL CCDP
	Éter dietílico	30 mL

3.8 Estudo do tempo e das proporções molares nas reações de condensação da cicloexanona com glicerol catalisadas pela $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$.

Realizou-se um estudo das reações de condensação (acetalização e condensação aldólica) entre o glicerol e a cicloexanona, em diferentes proporções molares. As reações foram conduzidas a 80 °C na presença do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ na proporção (20% m/m) do reagente limitante (glicerol) (**Figura 29**). Os experimentos revelaram estreita relação do tempo de reação e das proporções molares nos respectivos rendimentos das duas reações concorrentes, com notório destaque para a acetalização que proporcionou rendimentos superiores a 90%.

Figura 29 - Reação de condensação entre o glicerol e a cicloexanona; o produto de acetalização (**31**) e os produtos de autocondensação da cicloexanona (condensação aldólica) (**31a**) e (**31b**).



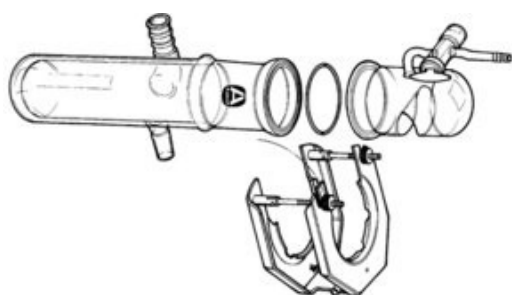
Todos os ensaios foram conduzidos em um sistema típico para reações em refluxo (balão tritubulado de fundo redondo, condensador do tipo *Dimroth* e termômetro TLV-Hg) (**Figura 28**, p.75). O sistema foi mantido em aquecimento (80 °C), com o emprego de um agitador magnético com chapa de aquecimento. As medidas de tempo foram iniciadas a partir das primeiras gotas de orvalho. Todos os ensaios foram monitorados por cromatografia em camada delgada (CCD) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

Estudou-se o efeito do tempo de reação no rendimento dos produtos de acetalização contra a autocondensação da cicloexanona nas proporções molares (glicerol / cicloexanona) de 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4. As amostras foram coletadas com tempos de 1, 2, 3, 5 e 7 horas de refluxo.

3.9 Secagem e acondicionamento das amostras dos produtos isolados para caracterização e testes de desempenho, emissões e atividade antioxidante.

As amostras isoladas por cromatografia (CCD) ou (CC) foram dispostas em frascos injetáveis tipo penicilina (5, 10 e 25 mL) e submetidos ao processo de secagem com o auxílio do aparato de Albderhalden (**Figura 30**). O solvente de refluxo utilizado foi o acetato de etila; a montagem permaneceu sob vácuo (320 mmHg) gerado pela bomba Tecnal 0582. O tempo de secagem foi de 3h. As amostras secas foram lacradas no próprio frasco utilizados na secagem e seu interior foi saturado com gás inerte (N₂ 2.0). Os frascos foram acondicionados em um dessecador (contendo ‘sílica azul’) sob vácuo. As amostras contendo grupos fenílicos foram acondicionadas em frascos âmbar.

Figura 30 – Aparato de secagem do tipo Albderhalden



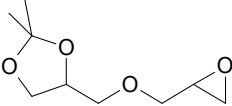
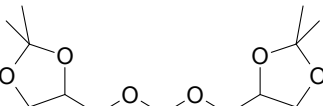
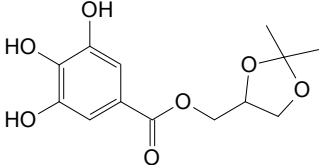
Fonte: SIGMA-ALDRICH (2016)

3.10 Substâncias isoladas para os testes de desempenho e emissões no motor diesel

A escolha das substâncias para os testes de eficiência em motores diesel foi norteadada pelo princípio do isosterismo, no qual substâncias estruturalmente relacionadas àquelas comercialmente disponíveis ou já testadas em caráter incipiente podem, em teoria, apresentar atividade semelhante. Os aspectos estereoquímicos em níveis configuracional e conformacional não foram os peremptórios, o mecanismo de ação já conhecido das substâncias comercializadas e as propriedades que regulam seus efeitos diretos ou não, são altamente importantes, permitindo uma previsão da atividade dos análogos sintetizados.

As substâncias testadas para o desempenho e emissões nos motores diesel (1 cilindro, 4 tempos) e avaliação da atividade antioxidante por voltametria cíclica (VC) estão dispostas na **Tabela 18** (p. 89).

Tabela 18 - Substâncias testadas nos ensaios de desempenho e emissões em motor estacionário ICO e avaliação antioxidante por voltametria cíclica (VC)

Testes realizados					
Emissões e desempenho	Antioxidante (VC)	Emissões e desempenho	Antioxidante (VC)	Emissões e desempenho	Antioxidante (VC)
✓	✓	✓	✓	X	✓
					
Epóxi(dioxolano) (50)		Bis,bis(dioxolano) (47)		Galato de solketoila (53)	

Fonte: O autor

3.11 Ensaios de desempenho e emissões dos combustíveis aditivados

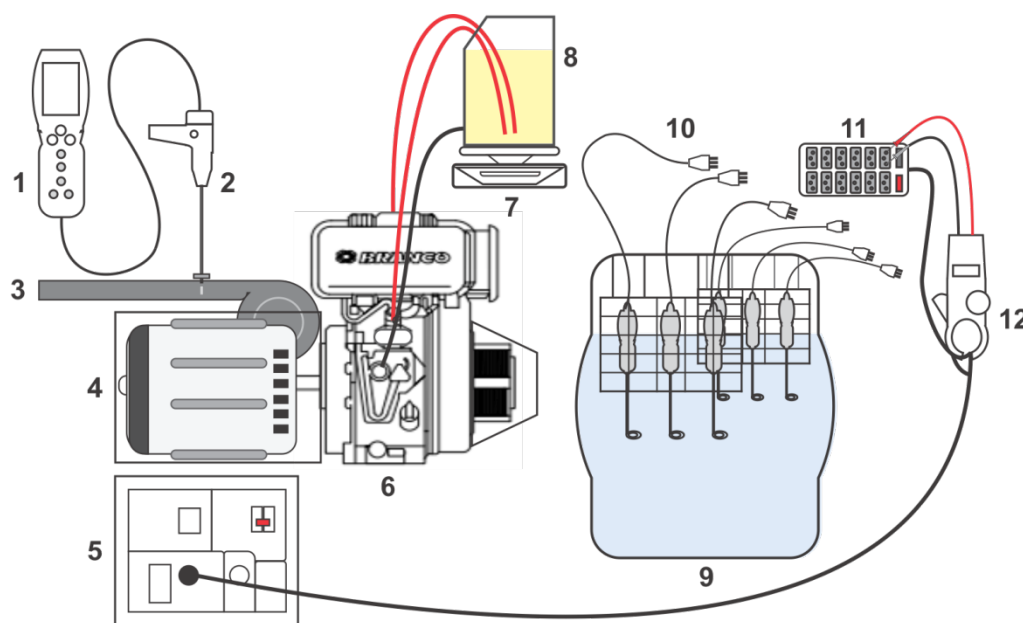
A amostra de diesel S-10 comercial, contendo 8% de biodiesel, foi adquirida em um posto de abastecimento da Petrobrás, no município de Belo Horizonte - MG. Para a simplificação nas discussões a mesma será denominada como B8. As substâncias sintetizadas bis,bis(dioxolano) (47) e epóxi-dioxolano (50) foram diluídas no diesel (B8) e utilizadas para os ensaios com a concentração de 0,1% (v/v). As misturas assim obtidas receberam o nome de combustíveis aditivados B8B e B8E, respectivamente.

Os ensaios de desempenho e das emissões gasosas dos combustíveis aditivados (B8B e B8E) e comercial (B8) foram avaliados em pré-determinadas potências do motor. As análises dos gases de combustão foram realizadas sobre os teores de O₂, CO, CO₂ e NO. O consumo específico de cada combustível foi igualmente avaliado. Para a realização dos ensaios foi utilizado um aparato que consiste em três partes funcionais conforme descrito:

- Unidade de análise de gases de combustão
- Unidade de controle de carga e tensão (banco de carga resistiva e multímetro)U
- Um motor gerador equipado com um motor diesel estacionário. O conjunto formado pelo motor e gerador é também denominado grupo motor-gerador (**Figura 31**, p.90).

Figura 31 Esquema do aparato utilizado para os ensaios de desempenho e emissão: (1) analisador de gases, (2) sonda modular de gases, (3) escapamento (sem filtro de gases), (4) gerador, (5) painel do

gerador, (6) motor diesel estacionário, (7) balança digital, (8) reservatório de combustível, (9) reservatório, (10) conjunto de resistência elétrica, (11) extensão elétrica com 12 distribuições de tomadas, (12) amperímetro e voltímetro em alicate.



O desempenho (consumo específico) também foi avaliado mediante perda de massa do combustível (consumo mássico) em diferentes ordens de carga. Os ensaios foram conduzidos na ausência de sistemas de tratamento dos gases emitidos, ou seja, sem coletor de gases e sem abafador.

Descrição dos experimentos:

Para determinar o consumo dos combustíveis durante os ensaios foi utilizada uma balança digital modelo SF-400 com capacidade de até 10 kg, e resolução de 1g. Para medição da potência elétrica desenvolvida pelo grupo gerador foi utilizado um amperímetro e voltímetro Fluke 302+, com resolução de medição de corrente de 0,1 A e de tensão elétrica de 0,1 V, e precisão de 1,5% e 1,8% da medição da corrente e tensão elétricas, respectivamente. As concentrações de CO, CO₂, O₂ e óxido nítrico (NO) e temperatura dos gases emitidos pelo motor foram determinados pelo analisador de gases de combustão TESTO 330-2-LL, cujas incertezas são de $\pm 5\%$ do valor medido para CO e NO, $\pm 0,2\%$ do valor medido para O₂ e NO e de $\pm 0,5\%$ do valor medido para a temperatura. O analisador de gases é composto por uma sonda modular de gases de combustão que se comunica com o módulo digital por cabo ou *Bluetooth*. Os experimentos foram desenvolvidos em um grupo motor gerador, equipado com

um motor diesel monocilíndrico horizontal, cujas principais propriedades estão mostradas na **Tabela 19**.

Tabela 19 Características do motor Diesel para os ensaios de desempenho e emissão.

Parâmetro	Tipo ou valor
Fabricante/Modelo	Branco – BD-4000 CF®
Potência do motor	7,0 cv
Potência elétrica máxima	3,3 KVA
Potência continua	3,0 KVA
Rotação de trabalho	3600 rpm
Cilindrada	296 cm ³ (1 cilindro)
Diâmetro x Curso	78mm x 62 mm
Razão de compressão	20:1
Ângulo de injeção	21° Antes do ponto morto inferior
Sistema de combustão	Injeção direta
Consumo	1,41 L/h

O consumo específico dos combustíveis foi determinado pela relação entre o consumo mássico de combustível e a potência efetiva do motor, foi calculado a partir da Eq. 1 (HEYWOOD, 1988):

$$C_e = \frac{\dot{m}_c}{\dot{W}} \quad (1)$$

Na qual: C_e = consumo específico de combustível [kg/kW.h], \dot{m}_c = consumo de combustível do motor [kg/h], \dot{W} = potência efetiva do motor (kW).

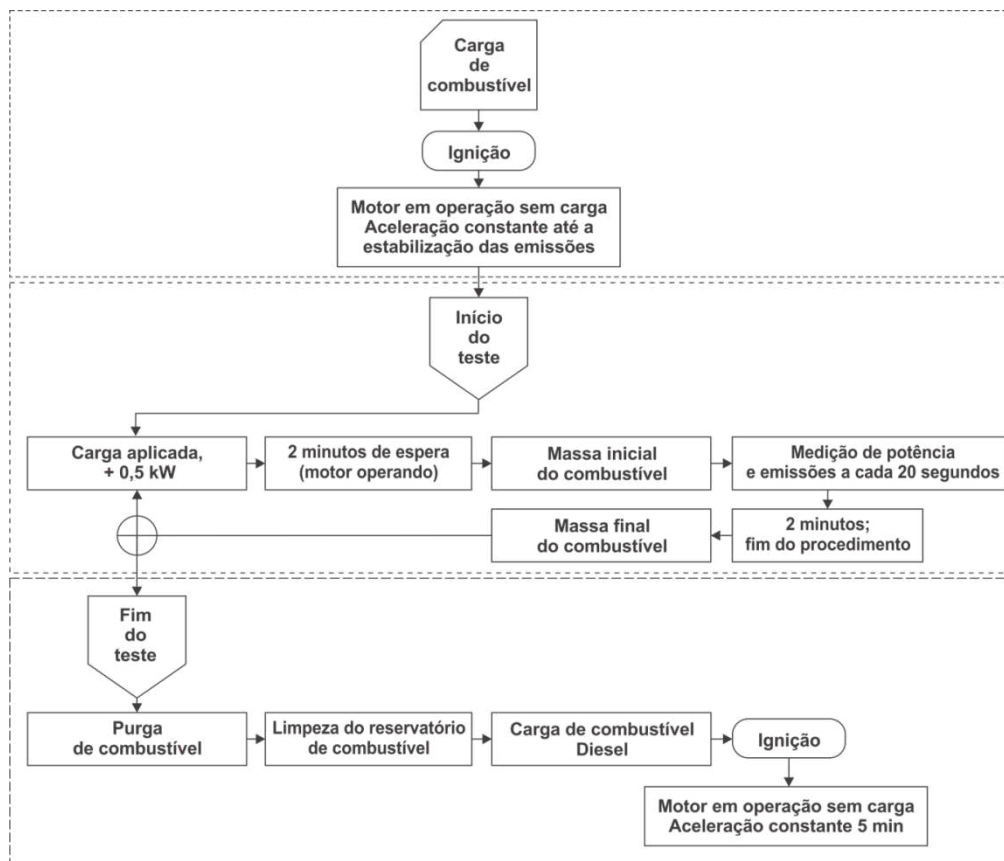
A potência efetiva do motor foi determinada pela relação entre a tensão (mV) e a corrente elétrica (mA), foi calculada a partir da Eq. 2 :

$$\dot{W} = \frac{T}{I} \quad (2)$$

Na qual: W = potência efetiva do motor [kW], T = tensão (mV) e I = corrente elétrica (mA). Os ensaios foram realizados através da aplicação crescente e decrescente de cargas elétricas no gerador, com intervalos de 0,5 kW, iniciando com a carga máxima de 3,0 kW. Os dados só foram adquiridos quando o motor entrava em regime permanente de operação, observado pela estabilização das emissões e temperatura de exaustão. Para cada tipo de mistura foram realizados três testes para cada carga; a **Figura 32** resume a dinâmica

dos ensaios realizados. A análise de incertezas foi realizada conforme descrito no Guia Para a Expressão da Incerteza de Medição (ABNT, 2003).

Figura 32 - Fluxograma da dinâmica dos ensaios de desempenho e emissões

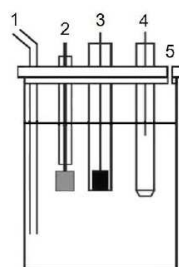


3.12 Avaliação do potencial antioxidante por voltametria cíclica.

3.12.1 Célula eletroquímica utilizada nos experimentos

Os ensaios eletroquímicos (voltametria cíclica) foram obtidos com um potenciostato Drop-Sens utilizando o convencional arranjo de três eletrodos: eletrodo de referência Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl), contra-eletrodo, um fio de ouro e um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de MgClO_4 em acetonitrila (grau HPLC), à temperatura ambiente e previamente saturada com N_2 . Os voltamogramas dos compostos foram obtidos com taxas de varreduras que variaram de 25 a 100 mVs^{-1} em uma janela de potencial de $-0,6$ a $1,6 \text{ V}$.

Figura 33 Representação esquemática da célula eletroquímica: (1) entrada do gás inerte N_2 , (2) contra-eletrodo (Au), (3) eletrodo de trabalho (CV), (4) eletrodo de referência (Ag/AgCl) e (5) saída dos gases.



Fonte: adaptado de (FERREIRA, 2010)

3.12.2 Preparação e análise do ácido gálico padrão

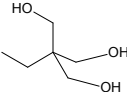
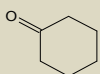
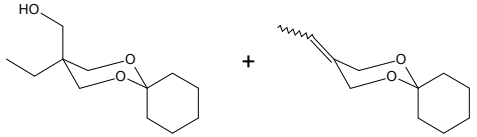
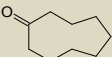
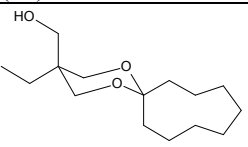
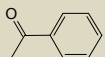
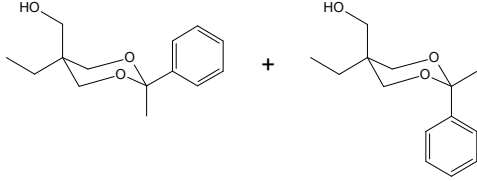
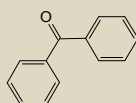
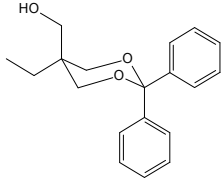
Os ensaios foram conduzidos com o ácido gálico padrão da marca Sigma Aldrich com 98% de pureza, preparado com solução de perclorato de magnésio em acetonitrila grau HPLC na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ que foi adicionado em 10 mL de uma solução de perclorato em acetonitrila, contida na célula eletroquímica e mantida em agitação magnética por aproximadamente 1 minuto. A adição de ácido gálico foi seguida da leitura de um voltamograma cíclico em diferentes taxas de varredura (25 mV a 100 mV). O objetivo da análise foi acompanhar o perfil de oxidação do ácido gálico à medida que a taxa de varredura aumentava na célula eletroquímica. Pelo exposto, obteve-se um perfil de oxidação do ácido gálico e de seu respectivo voltamograma. Estes dados foram utilizados como referência para testes sobre os componentes ativos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

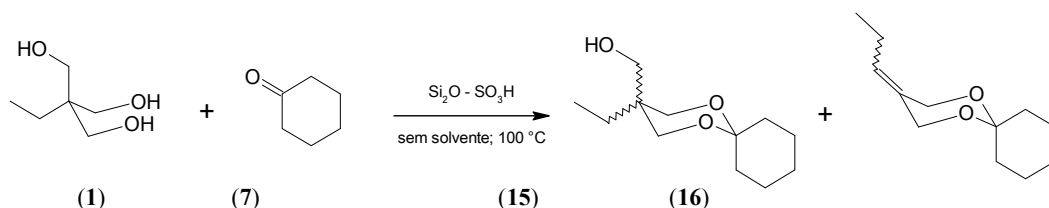
4.1 Série de síntese S1 (TMOP e cetonas)

Nesta série foram avaliadas as reações entre o 2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol [trimetilolpropano (TMOP)] (1) e as cetonas: cicloexanona (7), acetofenona (9) e benzofenona (10). As reações realizadas estão sumariadas na **Tabela 20**. Os acetais 15, 16, 18, 19 e 20 foram obtidos e identificados conforme descrito a seguir.

Tabela 20 - Série de Síntese S1

Reação	Poliol	Cetona	Acetais (1,3-dioxan-5-il)metanol
R1	 TMOP (1)	 Cicloexanona (7)	 (15) (16)
R2		 Clclononanona (8)	 (17) Não ocorreu a formação do acetal
R3		 Acetofenona (9)	 (18) (19)
R4		 Benzofenona (10)	 (20)

4.1.1 (S1-R1) Obtenção do (3-etil-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-3-il)metanol (**15**) e do 3-propilideno-1,5-dioxaspiro[5.5]undecano (**16**)



O procedimento de síntese padrão forneceu um líquido amarelo e denso. O líquido era formado por uma complexa mistura contendo 11 produtos, dos quais os acetais (**15**) e (**16**) foram os majoritários. Uma pequena quantidade dos reagentes também foi identificada pela CG-EM (**Figura 34**, p. 97). Para a separação dos produtos realizou-se uma cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, utilizando como eluente a mistura binária constituída pelo acetato de etila e hexano 1:6 (v/v). Foi obtido, dessa forma, o acetal **15**; FM: C₁₂H₂₂O₃ /M: 214,30 mol g⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 21**.

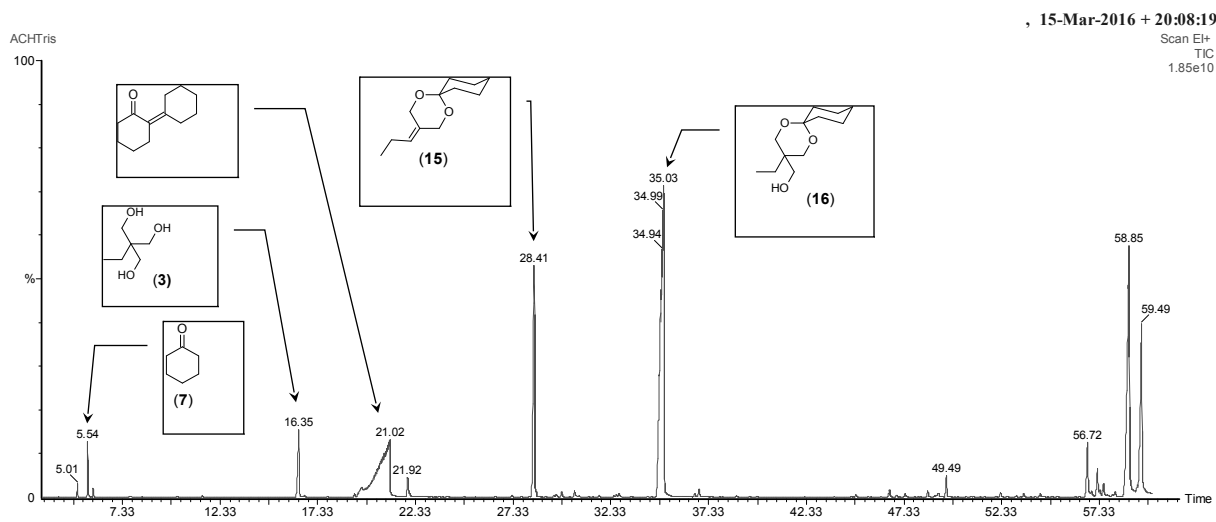
Tabela 21 – Condições de reação e elaboração de S1-R1

Reação S1 – R1	Tempo de reação 4h / Temperatura 70°C	
Reagentes	Trimetilolpropano (TMOP) 134,17 g mol ⁻¹	1,0 g / 7,4 mmol
	Cicloexanona (98,14 g mol ⁻¹ / d ²⁰ =0,98 g/cm ³)	0,37 mL (0,37 g) / 3,7 mmol
	Catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (20% m/m)	74 mg
Eluentes e solventes	Eluente: acetato de etila e hexano 1:6 (v/v)	1 mL CCD / 250 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	30 mL
	Massa do acetal (16)	456 mg
Dados físico-químicos	Estado físico do acetal	Líquido denso marrom
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

4.1.1.1 Identificação Estrutural

Os produtos da reação foram analisados pela cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (**Figura 34**, p. 97). Foram identificados na amostra dois acetais com os tempos de retenção t_r de 28,01 min (**15**) e t_r de 34,92 min (**16**), além de um produto de condensação com t_r de 21,02 min. Os demais produtos não tiveram suas estruturas elucidadas. Os compostos com maiores tempos de retenção: t_r de 56,72 min, t_r de 57,21 min, t_r de 58,75 min e t_r 59,47 min, possuem o EM-IE semelhantes, apresentaram o mesmo pico base m/z 145.

Figura 34 – Cromatograma de CG -EM do bruto da reação de acetalização (**S1-R1**). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL.



O espectro de massas IE-EM (**Figura 35**) apresentou o pico íon molecular M^{+} em m/z 214 (20%), os picos íons fragmentários $[M-C_2H_5]^+$ em m/z 185 (22%), $[M-C_4H_8]^+$ em m/z 158 (5%) e o pico íon base $[M-C_3H_7]^+$ em m/z 171 estão compatíveis com a estrutura proposta para o acetal (**16**). O espectro de massas IE-EM do produto de eliminação, seguido de rearranjo de **16** (**Figura 36**) apresentou o pico íon molecular M^{+} em m/z 196 (21%), os picos íons fragmentários $[M-CH_2O]^+$ em m/z 166 (24%), $[M-C_2H_5]^+$ em m/z 137 (37%) e o pico íon base $[M-C_5H_8]^+$ em m/z 98.

Figura 35 – Espectro de massas IE (70 eV) do t_r 34,92 min. À direita o esquema proposto para o mecanismo de fragmentação do acetal (**16**)

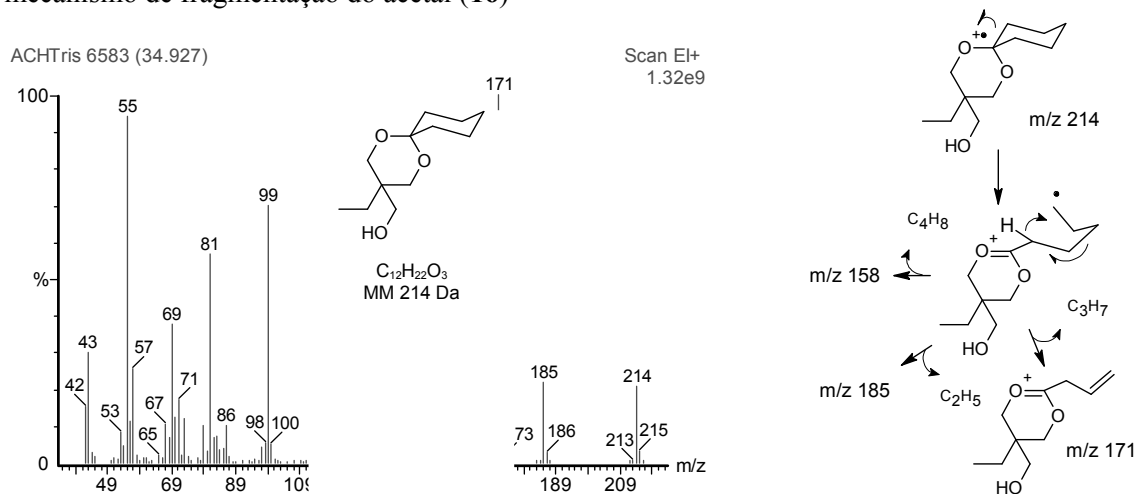
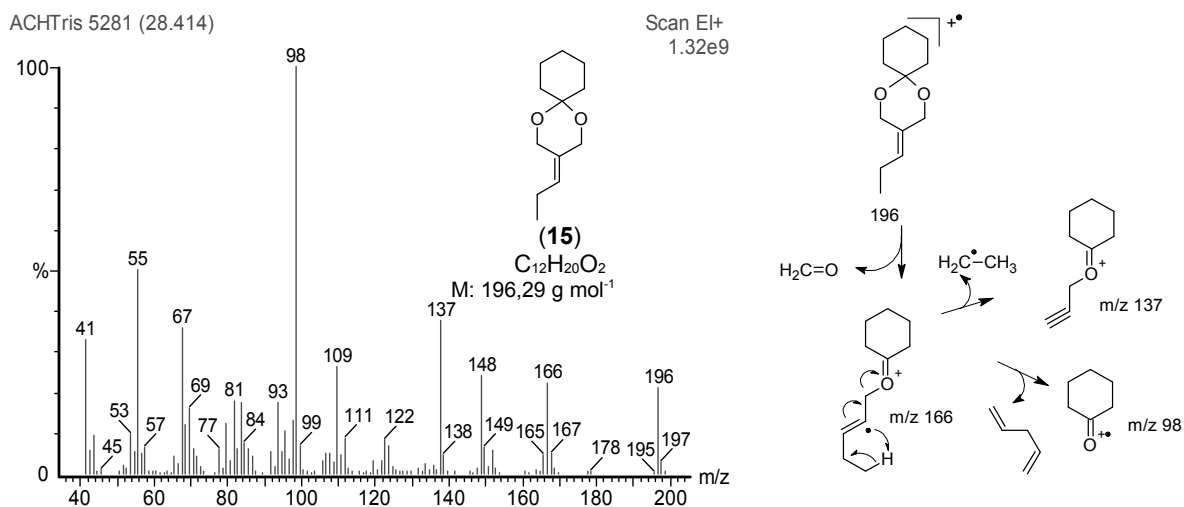
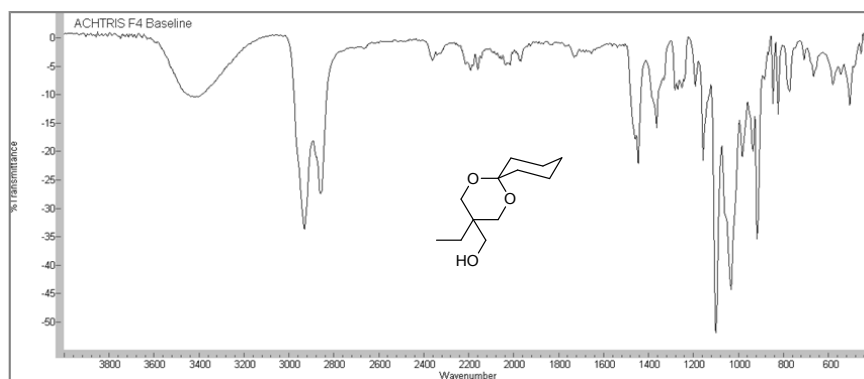


Figura 36 – Espectro de massas IE (70 eV) do t_r 34,92 min. À direita o esquema proposto para o mecanismo de fragmentação do acetal (**15**)



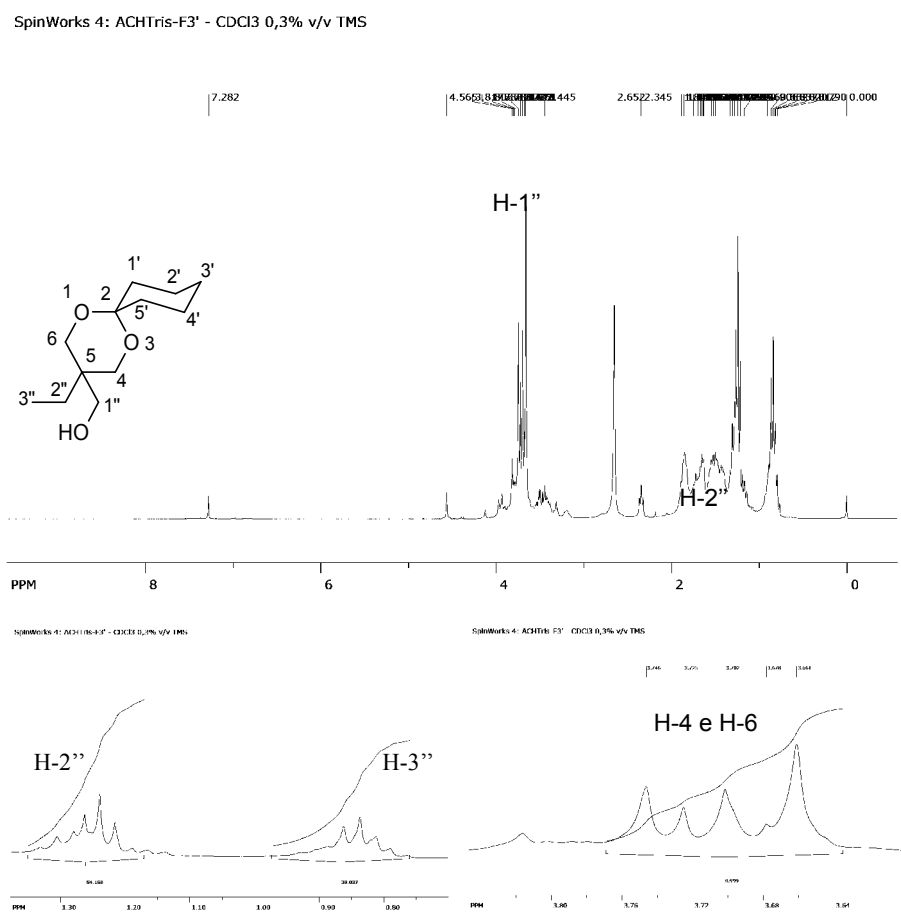
A **Figura 37** apresenta o espectro do acetal (**16**) na região do infravermelho, revelando as absorções em 3420 cm⁻¹ que foram atribuídas às vibrações de deformação axial da ligação O-H. As absorções em 2940 e 2870 cm⁻¹, que combinadas com aquelas em 1480 e 1384 cm⁻¹ indicam deformação axial e deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do grupamento metila. As absorções das bandas de deformação angular no plano de O-H, normalmente observadas em 1440 e 1395 cm⁻¹, podem estar acopladas às da ligação C-H fora do plano. As frequências de combinação ou harmônicas foram observadas com fraca intensidade em 2000 e 1670 cm⁻¹ e as absorções das ligações C-O-C-O-C foram identificadas em 1161 cm⁻¹, 1107 cm⁻¹, 1036 cm⁻¹ e 991 cm⁻¹, típicas de acetais cíclicos.

Figura 37 – Espectro na região do IV do acetal (**15**)

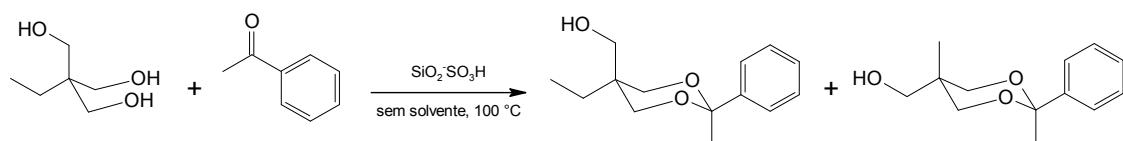


A análise da expansão do espectro de RMN de ^1H (**Figura 38**) do acetal (**16**) permitiu atribuir os seguintes sinais de ressonância, dois dubletos duplos sobrepostos (pseudo triplete) em δ_{H} 0,84 ($J_{\text{H}2''/\text{H}1''} = 7,9$ Hz), atribuídos aos hidrogênios metílicos. O multipletto em δ_{H} 1,79 – 1,89 foi atribuído aos hidrogênios da posição 1'; enquanto que o dupletto observado em δ_{H} 3,70 foram atribuídos aos hidrogênios metilênicos da posição 4 e 6 do anel 1,3-dioxano. O singletto em δ_{H} 2,65 corresponde aos hidrogênios da posição 1'' (-CH₂OH).

Figura 38 – Espectro de RMN de ^1H do acetal (**15**) e expansões (300 MHz, CDCl₃)



4.1.2 (S1-R3) Obtenção do (5-etil-2-metil-2-fenil-1,3-dioxan-5-il)metanol (**18** e **19**)



O procedimento de síntese padrão forneceu um líquido colorido e denso. A análise por CG-EM permitiu verificar que o líquido era constituído pelos acetais desejado (**18** e **19**) que foram assim obtidos com baixos rendimentos, mas com alta seletividade. Para a separação dos

produtos realizou-se a cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:9 (v/v). Foram obtidos, dessa forma, os acetais diastereoisoméricos (**18**) e (**19**); FM: $C_{14}H_{20}O_3$ /M: 236,31 g mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 22**.

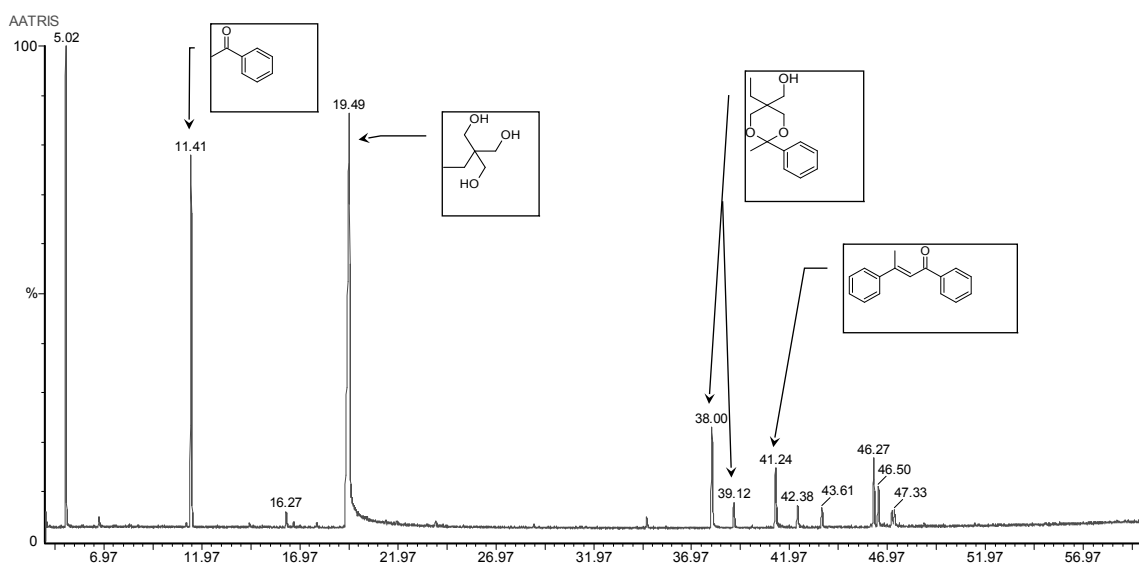
Tabela 22 – Condições de reação e elaboração de **S1- R3**

Reação S1 – R3		Tempo de reação 8h / Temperatura 100°C	
Reagentes	Trimetilolpropano (TMOP) 134,17 g mol ⁻¹	1,0 g / 7,4 mmol	
	Acetofenona (104,15 g mol ⁻¹ / d ²⁰ = 1,03 g/cm ³)	0,37 mL (0,38 g) / 3,7 mmol	
	Catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (20% m/m)	76 mg	
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:6 (v/v)	1 mL CCD / 250 mL CC	
	Éter dietílico		Flash
	Massa do acetal 18 e 19		30 mL
	Conversão		193 mg
	Seletividade		36%
	Rendimento		45%
Dados físico-químicos	Estado físico do acetal	Líquido denso amarelado	
	Ponto de ebulição	Não foi determinado	

4.1.2.1 Identificação Estrutural

A mistura de produtos da reação foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (**Figura 39**). Foram identificados na amostra os acetais *cis* e *trans* com os tempos de retenção de 38 min e 39,12 min além do produto de autocondensação da acetofenona com t_r de 42,28 min.

Figura 39 – Cromatograma de CG -EM do bruto da reação de acetalização (**S1-R3**).



Ainda que não tenha sido possível observar o pico correspondente ao íon molecular (m/z 236) o espectro de massas (**Figuras 40 e 41**) apresentou, em ambos os acetais (**18**) e (**19**), o íon fragmentário em $[M-CH_3]^+$ em m/z 221 (~20%) e os íons $[M-C_6H_5]^+$ em m/z 159 (40% e 7%). Outros picos comuns observados foram: m/z 77 (80% e 68%) e m/z 105 o pico íon base de um dos diastereoisômeros (87% e 100%); o pico íon base do outro estereoisômero foi observado em m/z 43. Na **Figura 42** (p. 101) está proposto o mecanismo de fragmentação no EM-IE dos acetais (**17**) e (**18**).

Figura 40 – Espectro de massas IE (70 eV) do produto de t_r 37.99 min a partir do bruto da reação de acetalização (**S1- R3**)

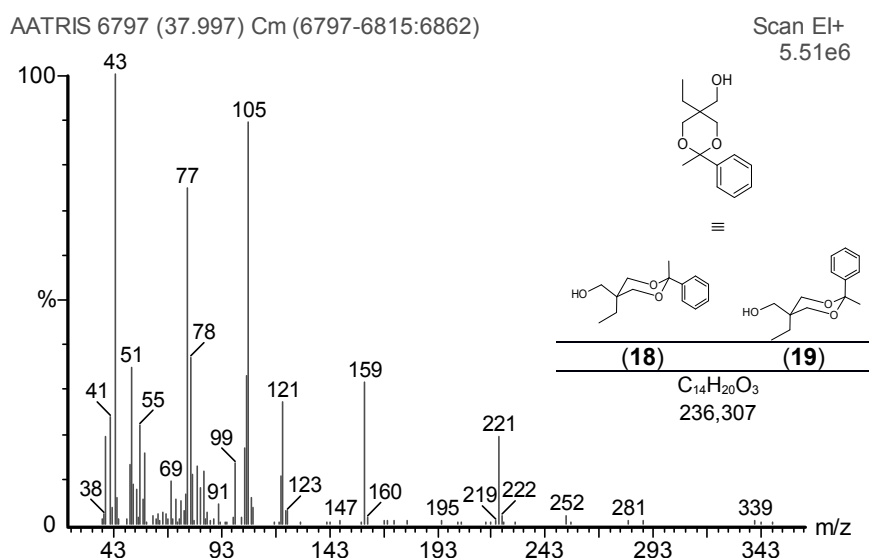


Figura 41 – Espectro de massas IE (70 eV) do produto de t_r 39.12 min a partir do bruto da reação de acetalização (**S1 – R3**)

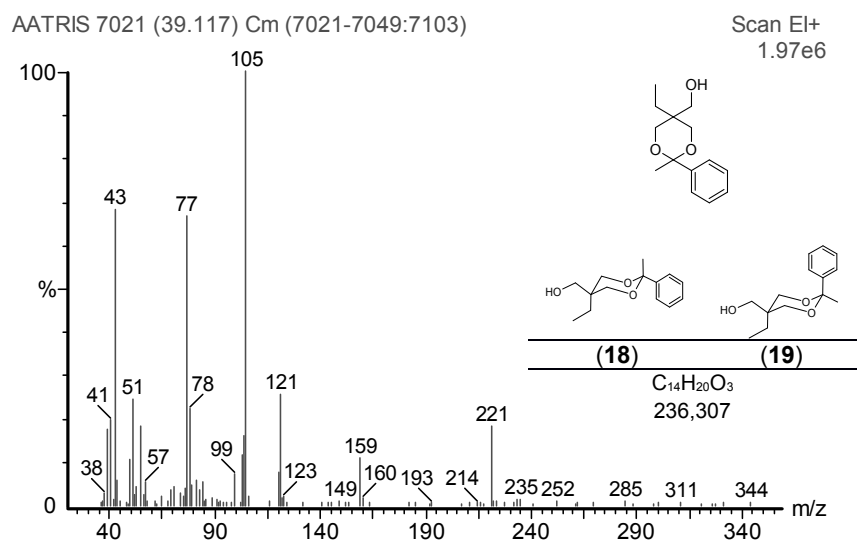
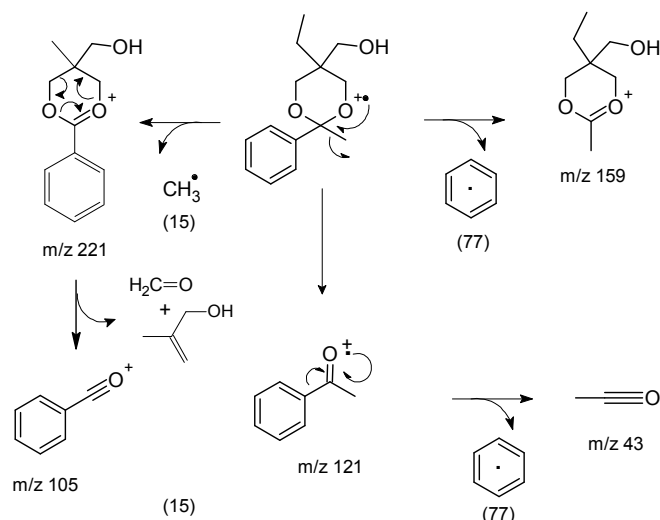
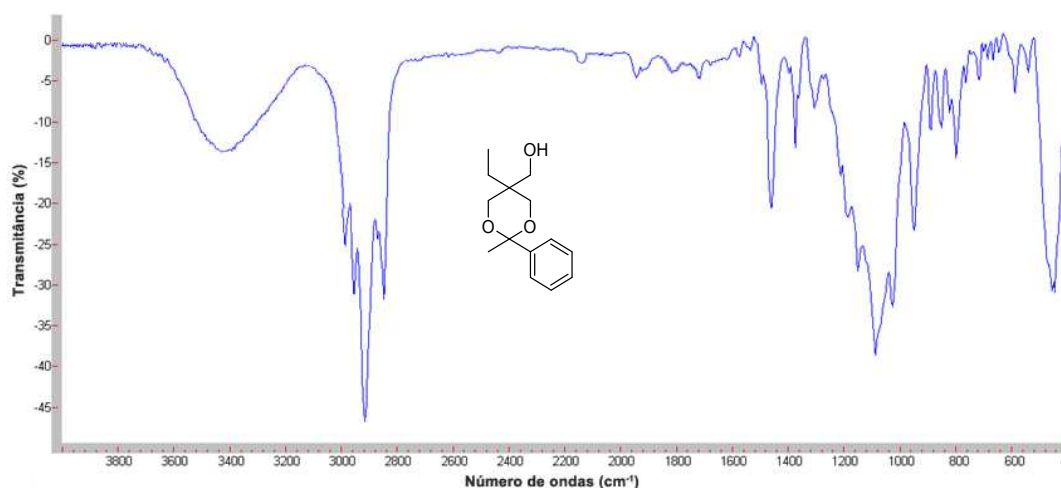


Figura 42 - Proposta de mecanismo de fragmentação dos acetais **18** e **19**

Os acetais provenientes da série **S1** – **R3** apresentam no espectro na região do IV (**Figura 43**), absorções em 3434 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação O-H. As absorções em 2847 , 2919 e 2962 cm^{-1} indicam estiramentos das ligações C-H alifáticas do grupamento metila. Bandas de combinação (harmônicas) foram observadas entre $1930 - 1650\text{ cm}^{-1}$. Enquanto que as absorções das ligações C-O-C-O-C são observadas em 1193 cm^{-1} , 1156 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} , típicas de acetais cíclicos.

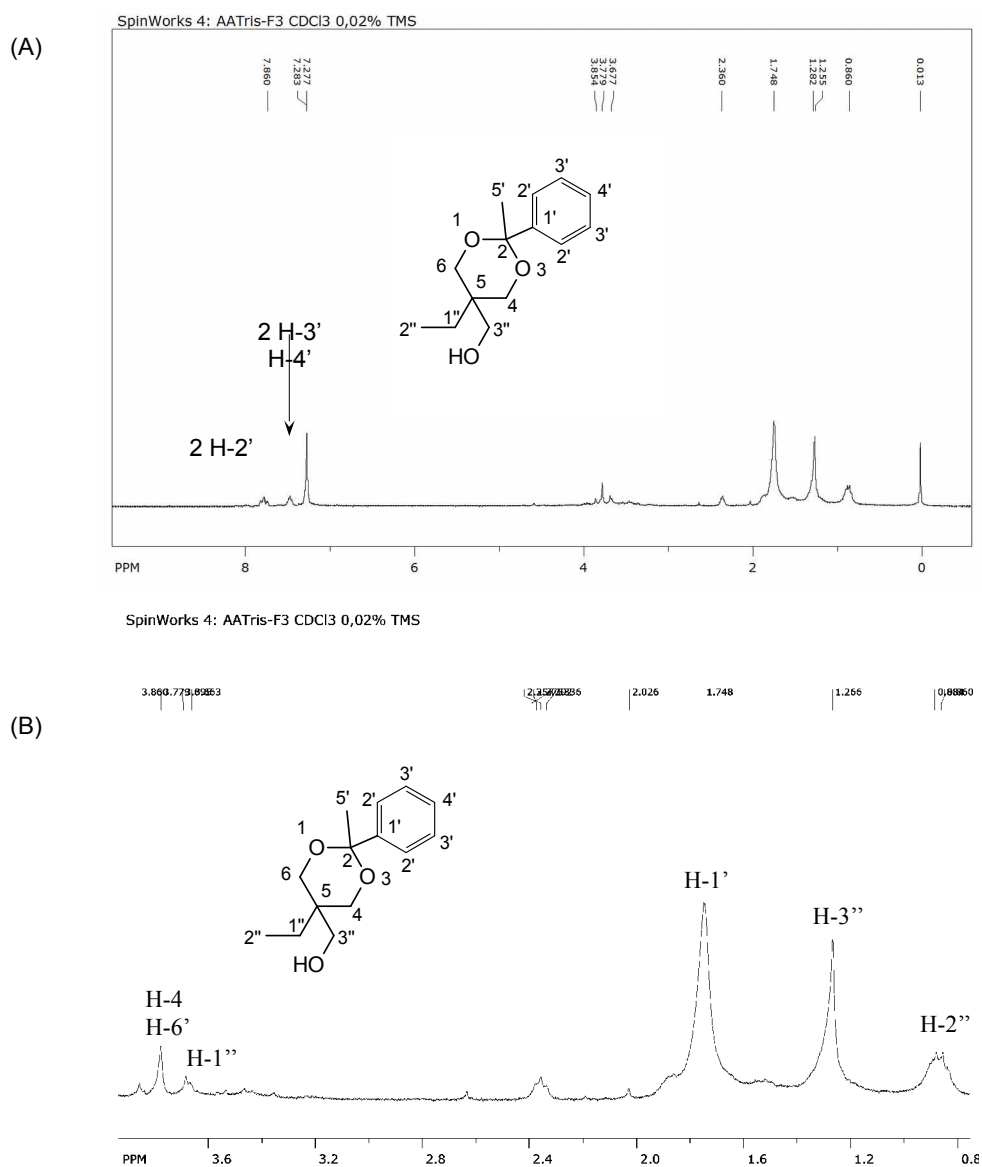
Figura 43 – Espectro na região do IV dos acetais (**18**) e (**19**) provenientes da série **S1** – **R3**

A análise do espectro de RMN de ^1H (**Figura 44**, p.103) dos acetais (**18** e **19**) permitiu atribuir somente os deslocamentos químicos, não sendo possível, a atribuição quanto às multiplicidades, nem tampouco as constantes de acoplamento. Seria necessária a utilização da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para separar os estereoisômeros (**18**) e (**19**)

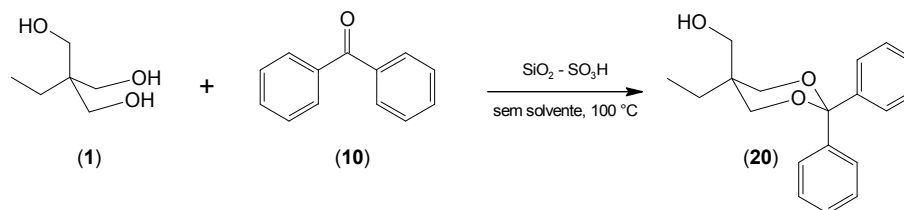
para uma atribuição mais precisa dos sinais de RMN seria necessária a utilização da CLAE. As separações dos estereoisômeros obtidos neste trabalho, não integram os objetivos e fogem do escopo da tese.

Os deslocamentos químicos, em δ_H 7,82 e 7,36 foram atribuídos aos hidrogênios do grupamento fenil. O multipeto em δ_H 1,79 – 1,89 foi atribuído aos hidrogênios da posição 1'; enquanto que o deslocamento químico observado em δ_H 3,70 (d) foi atribuído aos hidrogênios metilênicos da posição 4 e 6 do anel 1,3-dioxano. O singlete em δ_H 2,65 corresponde aos hidrogênios da posição 1'' (-CH₂OH).

Figura 44 – (A) Espectro de RMN de ¹H do acetal (18) e (B) da área expandida (300 MHz, CDCl₃)



4.1.3 (S1- R4) Obtenção do (5-etil-2,2-difenil-1,3-dioxan-5-il)metanol (**20**)



O procedimento de síntese padrão forneceu um líquido marrom escuro denso. A análise do líquido pela CG-EM (**Figura 45**, p. 105) permitiu verificar a formação do acetal (**20**) obtido com baixo rendimento. Para a separação dos produtos realizou-se a cromatografia em coluna *Flash* sendo a eluição isocrática utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:4 (v/v). Separação adicional foi realizada valendo-se da cromatografia preparativa Tipo C (p. 59). Obteve-se, dessa forma, o acetal (**20**); FM: C₁₉H₂₂O₃ / M: 298,38 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 23**.

Tabela 23 – Condições de reação e elaboração de S1- R4

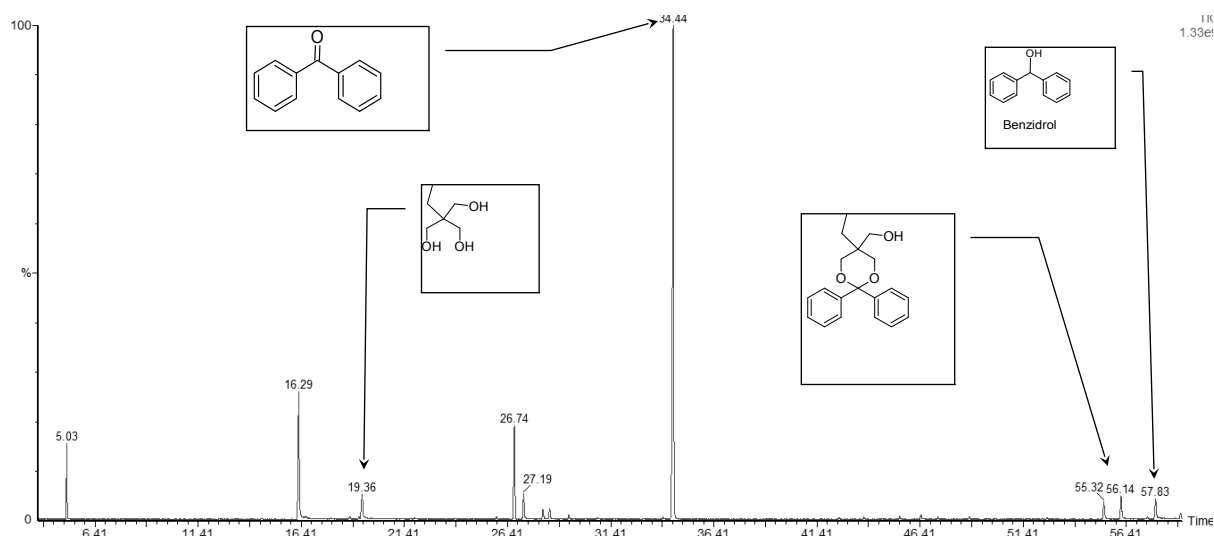
Reação S1 – R4		Tempo de reação 8h / Temperatura 100°C
Reagentes	Trimetilolpropano (TMOP) 134,17 g mol ⁻¹	1,0 g / 7,4 mmol
	Benzofenona (182,21 g mol ⁻¹)	(0,67 g) / 3,7 mmol
	Catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (20% m/m)	135 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:6 (v/v)	1 mL CCD / 250 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	30 mL
	Massa do acetal 20	42 mg
	Conversão	48%
	Seletividade	6%
	Rendimento	3%
Dados físico-químicos	Estado físico do acetal	Líquido denso amarelado
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

4.1.3.1 Identificação Estrutural

A mistura de produtos da reação foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (**Figura 45**, p. 105). Foi identificado na amostra o acetal (**20**) com o t_r de 56,14 min, além dos produtos com os tempos de retenção: t_r a 55,32 min e t_r a 57,87 min que foi atribuído ao benzidrol.

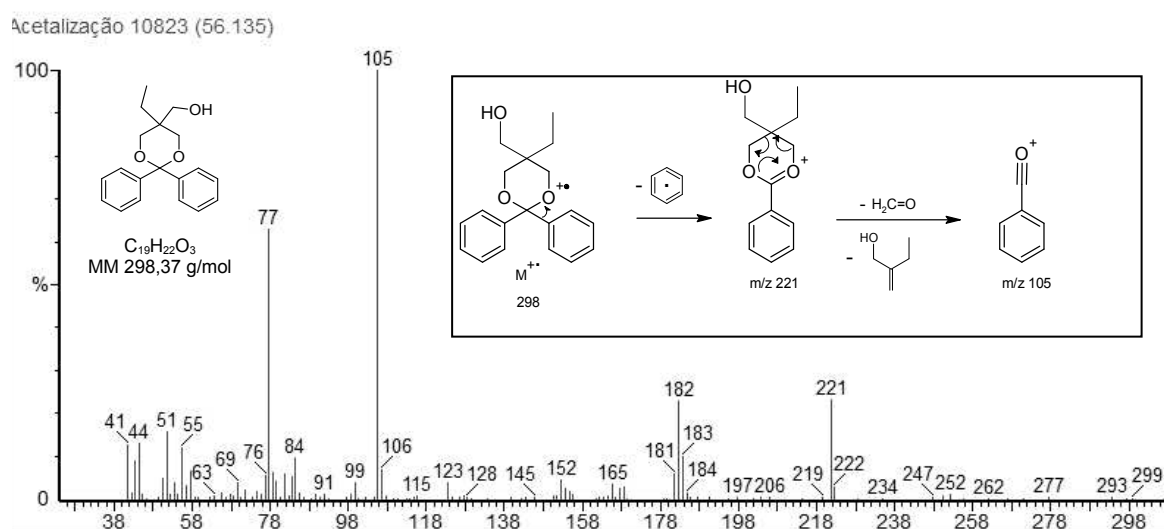
Figura 45 – Cromatograma de CG -EM do bruto da reação de acetalização (S1-R4). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm)

modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL



Ainda que não tenha sido possível observar com segurança o pico correspondente ao íon molecular (m/z 298) o espectro de massas (**Figura 46**) apresentou o íon fragmentário em $[M-C_6H_5]^+$ em m/z 221 (20%), outro pico comum observado foi em m/z 77 (64%), m/z 105 sendo o mesmo, o pico íon base. Na **Figura 46**, em destaque, está proposto o mecanismo de fragmentação no EM-IE do acetal **20**.

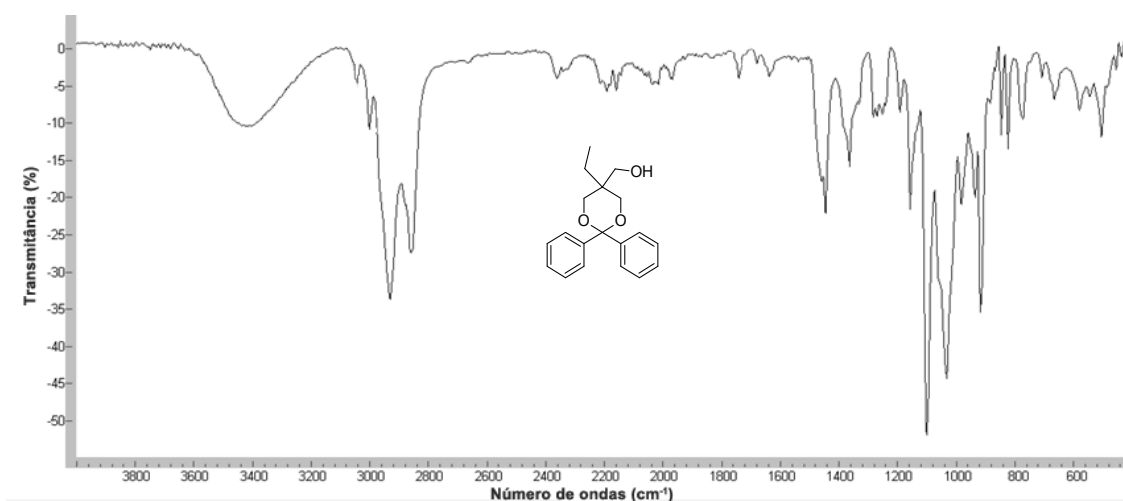
Figura 46 – Espectro de massas IE (70 eV) do t_r 56,14 min a partir do bruto da reação de acetalização (**S1 – R4**) e mecanismo proposto de fragmentação



As absorções na região do IV, referentes ao acetal **S1-R4**, estão dispostas na **Figura 47**. O acetal (**20**) proveniente da série **S1 – R4** apresentou no espectro na região do IV,

absorções em 3429 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação O-H. As ligações C-H aromáticas apresentaram absorções em 3048 a 3012 cm^{-1} , enquanto que as absorções em 2930 , 2982 e 2862 cm^{-1} indicam deformação axial das ligações C-H alifáticas do grupamento metila. Bandas de combinação (harmônicas) foram observadas entre $1820 - 1620\text{ cm}^{-1}$. Enquanto que as absorções das ligações C-O-C-O-C são observadas em 1168 cm^{-1} a 1096 cm^{-1} e a 1037 cm^{-1} e 925 cm^{-1} típicas de acetais cíclicos.

Figura 47 – Espectro na região do IV do acetal (20) proveniente da série S1 – R4



Observando os rendimentos, conversões e seletividades da Série S1 (**Tabela 24**, p.107) percebe-se que as cetonas aromáticas são menos reativas que a cicloexanona. Acredita-se que em função da distinta polaridade dos grupos fenílicos e a do catalisador ($\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$) possa ocorrer uma repulsão entre as espécies químicas comprometendo a fluidez destes compostos pelos poros e do catalisador. A natureza altamente polar do catalisador pode também estar atuando na retenção do triol (TMOP) explicando a baixa cinética observada. Durante a elaboração das reações filtrou-se e lavou-se, exaustivamente o catalisador no intuito de se determinar a retenção de quantidades apreciáveis do TMOP, o que de fato se confirmou. Porém, a massa de catalisador recuperada não ultrapassou a 5% da massa inicialmente empregada nas reações. Nenhum produto foi observado na reação conduzida com a nonanona (8). Concluiu-se que o efeito estérico provocado pelo ciclo de nove átomos de carbono seja determinante nesse caso (ANET *et al.*, 1974).

Tabela 24 – Resultados quantitativos das reações R1, R3 e R4 da Série S1

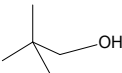

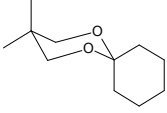
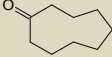

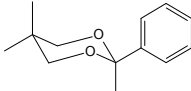
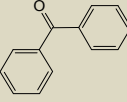
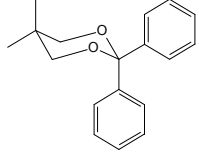
Série de síntese S1	Conversão (%)	Seletividade (%)	Rendimento (%)
---------------------	---------------	------------------	----------------

R1	91	52	47
R3	36	45	16
R4	48	6	3

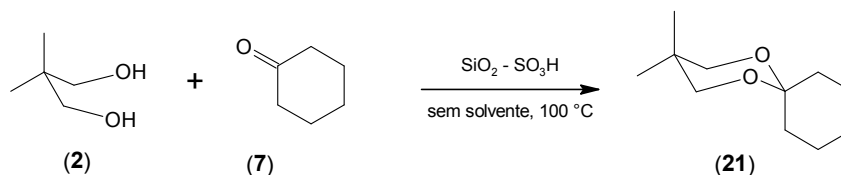
4.2 Série de síntese S2

Nesta série avaliou-se as reações entre do 2,2-dimetilpropano-1,3-diol (**2**) [neopentilglicol (NPG)] e as cetonas: ciclohexanona (**7**), ciclononanona (**8**), acetofenona (**9**) e benzofenona (**10**). As reações realizadas nesta série estão sumariadas na **Tabela 25**. Os acetais **24**, **26** e **27** foram obtidos e identificados conforme descrito a seguir.

Tabela 25 - Série de Síntese S2

reação	álcool	cetona	Acetal
R1	 NPG (2)	 Ciclohexanona (7)	 (21)
R2		 Cilclononanona (8)	Não ocorreu a formação do acetal (22)
R3		 Acetofenona (9)	 (23)
R4		 Benzofenona (10)	 (24)

4.2.1 (S2-R1) Obtenção do 3,3-dimetil-1,5-dioxaspiro[5.5]undecano (21)



O procedimento de síntese padrão forneceu um líquido amarelo e denso. A análise do líquido pela CG-EM (**Figura 48**, p. 108) permitiu verificar a formação do acetal (**21**) obtido ótimo rendimento. Para a separação dos produtos realizou-se a cromatografia em coluna *Flash* sendo a eluição isocrática utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:9 (v/v). Foram obtidos, dessa forma, o acetal (**21**); FM: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ / M : 184,27 g.mol⁻¹.¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 26**.

Tabela 26– Condições de reação e elaboração de S2- R1

Reação S2 – R1		Tempo de reação 2h / Temperatura 70°C
Reagentes	Neopentilglicol (NPG) (104,18 g mol ⁻¹)	1,0 g / 9,6 mmol
	Cicloexanona (98,14 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ =0,98 g/cm ³)	(0,47 g) / 4,8 mmol
	Catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (20% m/m)	100 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:9 (v/v)	1 mL CCD / 200 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	30 mL
	Massa do acetal 21	713 mg
	Conversão	86%
	Seletividade	82%
	Rendimento	72%
Dados físico-químicos	Estado físico do acetal	Líquido denso amarelo pálido
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

4.2.1.1 Identificação Estrutural

A mistura de produtos da reação foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (**Figura 48**, p.109). Foi identificado na amostra o acetal (**21**) com o t_r de 19,29 min, além dos tempos de retenção: t_r a 30,44 min e t_r a 35,57 min atribuídos aos produtos de condensação.

O espectro de massas IE-EM (**Figura 49**, p.109) para o acetal (**21**) apresentou o pico íon molecular M^+ em m/z 184 g mol⁻¹ (17%), os picos íons fragmentários $[M-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ em m/z 128 (6%), $[M-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ em m/z 141 que corresponde ao pico base.

Figura 48 – Cromatograma de CG -EM do bruto da reação de acetalização (**S2-R1**). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL

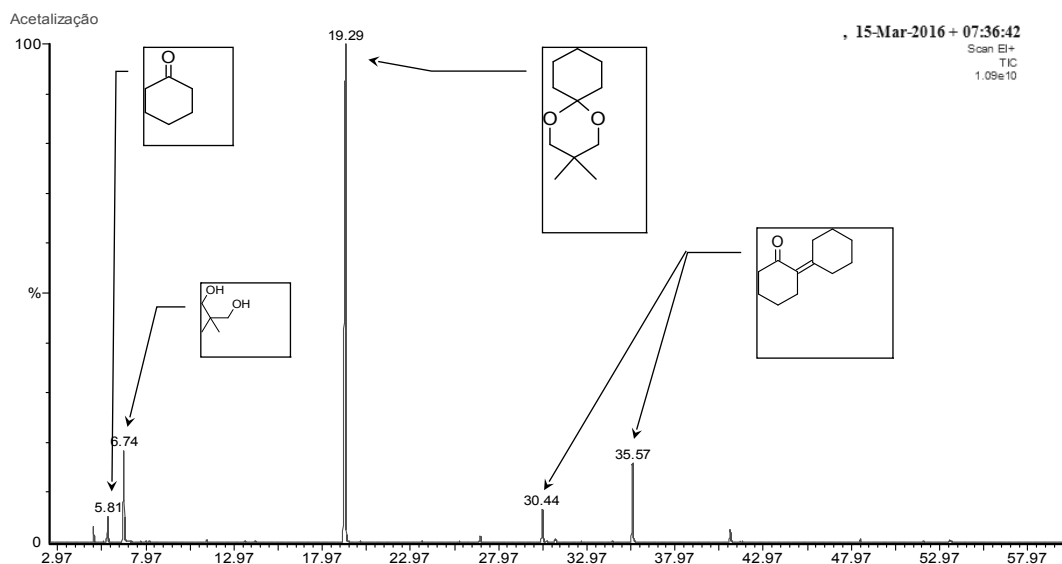
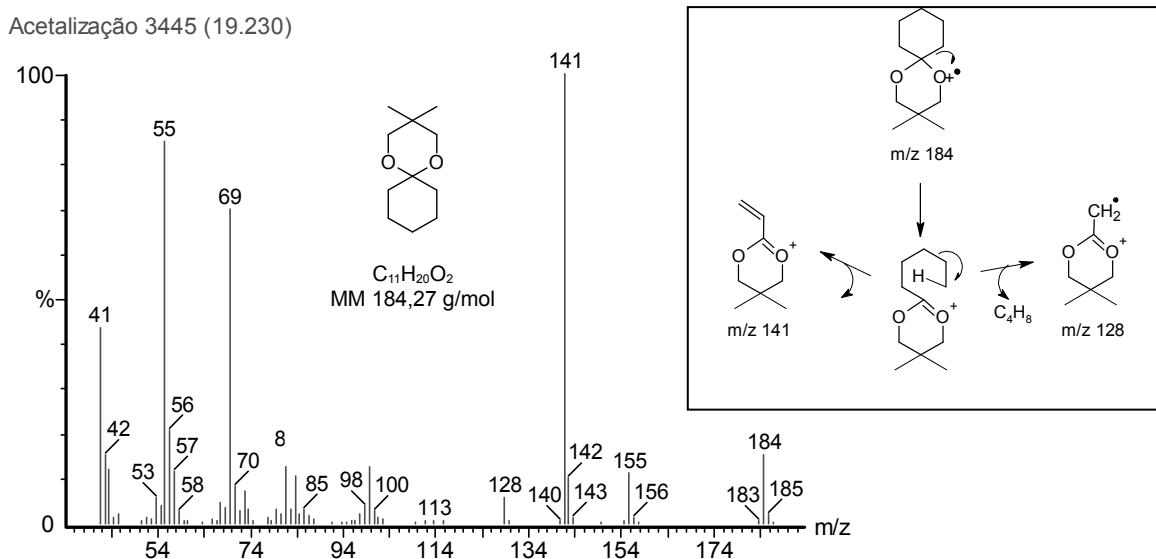
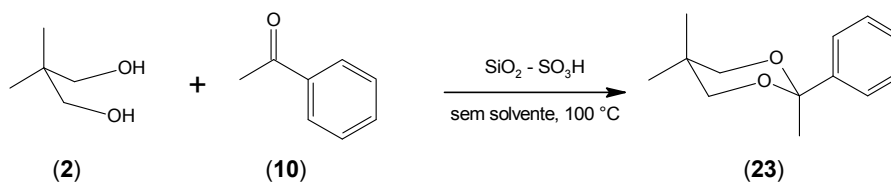


Figura 49 – Espectro de massas IE (70 eV) do produto com o t_r de 19,23 min a partir do bruto da reação de acetalização (série 2 / reação 4) interpretado. Em destaque proposta do mecanismo de fragmentação do acetal (**21**) **S2 – R1**



4.2.2 (S2-R3) Obtenção do 2,5,5-trimetil-2-fenil-1,3-dioxano (23)



O procedimento de síntese padrão forneceu um líquido colorido e denso. Pela análise pela CG-EM verificou que o líquido era formado por uma complexa mistura com mais de 15 produtos incluindo grande quantidade dos reagentes, principalmente da acetofenona (**Figura 50**, p.110).

Tabela 27 – Condições de reação e elaboração de S2- R3

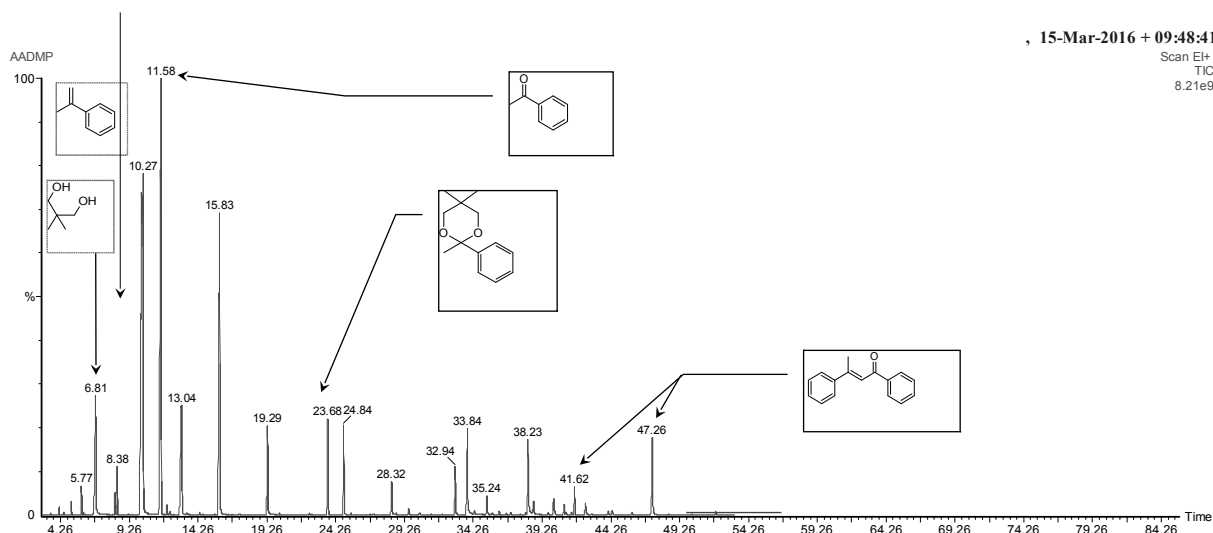
Reação S2 – R3		Tempo de reação 8h / Temperatura 100°C	
Reagentes	Neopentilglicol (NPG) (104,18 g mol ⁻¹)	1,0 g / 9,6 mmol	
	Acetofenona (120,14 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,03 g/cm ³)	(0,50 g) / 4,8 mmol	
	Catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (20% m/m)	100 mg	
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:6 (v/v)	1 mL CCD / 330 mL CC <i>Flash</i>	
	Éter dietílico	45 mL	
	Massa do acetal 23	69 mg	
	Conversão	85%	
	Seletividade	8%	
	Rendimento	7%	
Dados físico-químicos	Estado físico do acetal	Líquido denso amarelo pálido	
	Ponto de ebulição	Não foi determinado	

Para a separação dos produtos realizou-se a cromatografia em coluna, sendo a eluição isocrática, utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:6 (v/v) seguida de adicional cromatografia em coluna de sílica gel impregnada com nitrato de prata. Foram obtidos, dessa forma, o acetal (23) FM: C₁₃H₁₈O₂ / M: 206,28 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na Tabela 16, p.68.

4.2.2.1 Identificação Estrutural

A mistura de produtos da reação foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (**Figura 50**, p.111). Foi identificado na amostra o acetal (23) com o tempo de retenção (t_r) de 23, 70 min. Os demais produtos com os tempos de retenção: t_r de 41,62 min e 47,29 min, foram atribuídos aos estereoisômeros produtos de condensação da acetofenona.

Figura 50 – Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (**S2-R3**). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL



Não foi possível verificar a formação do pico íon molecular $M^{+}206$ no espectro de massas para o acetal **23** (**Figura 51**). Entretanto, constatou-se a formação dos picos íons fragmentários $[M-15]$ m/z 191 (42%) e $[M-77]$ m/z 129 (54%) ambos os íons formados pela típica fragmentação em α de acetais, além do pico íon base, m/z 105 (**Figura 52**, p.112).

Figura 51 – Espectro de massas IE (70 eV) do produto com o t_r de 23,70 min a partir do bruto da reação de acetalização (**S2 – R3**)

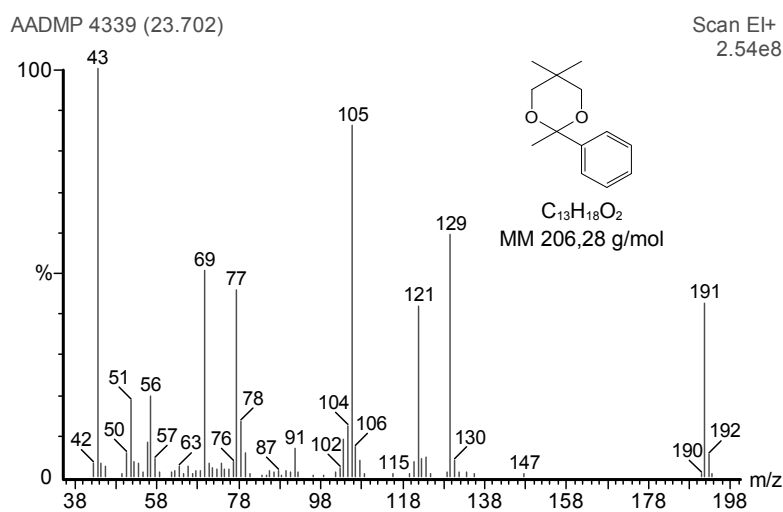
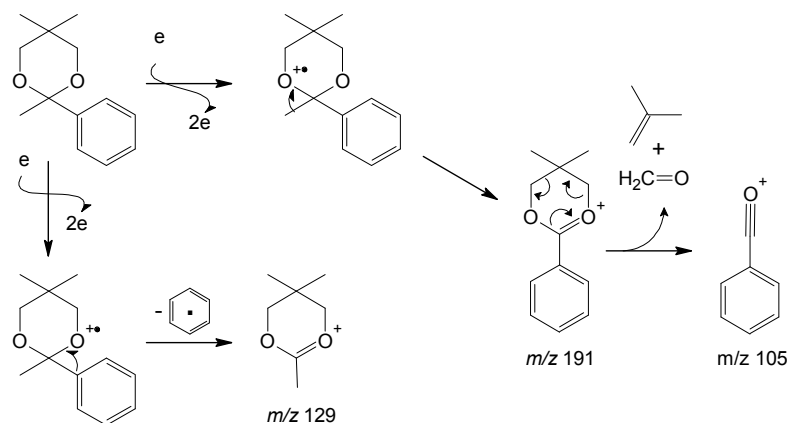
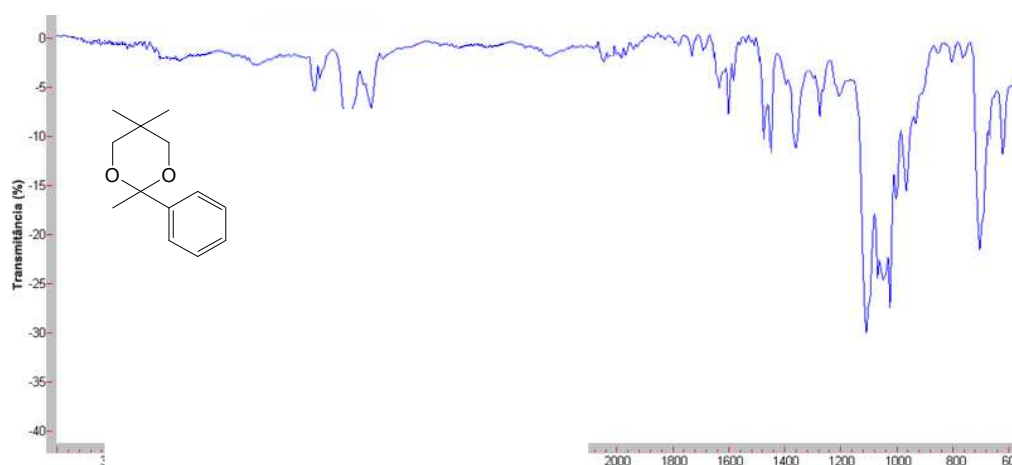


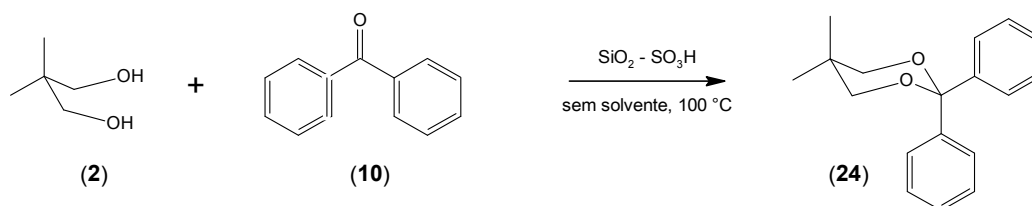
Figura 52 – Proposta de mecanismo de fragmentação do acetal (23) com o t_r 23,68 min (**S2 – R3**)



O acetal (**23**) em **S2 – R3** apresentou no espectro na região do IV (**Figura 53**) as absorções em 3062 e 3047 cm⁻¹ que indicam estiramentos das ligações C-H aromáticos, as absorções em 2847, 2919 e 2962 cm⁻¹ que indicam estiramentos das ligações C-H alifáticos, enquanto que as absorções das ligações C-O-C-O-C são observadas em 1187 cm⁻¹, 1154 cm⁻¹, 1017 cm⁻¹ e 995 cm⁻¹, típicas de acetais cíclicos.

Figura 53 – Espectro na região do IV do acetal (**26**) proveniente de **S2-R3**



4.2.3 (S2- R4) Obtenção do 5,5-dimetil-2,2-difenil-1,3-dioxano (**24**)

O procedimento de síntese padrão forneceu um líquido colorido marrom escuro e denso. As análises pela CG-EM verificaram a formação que o líquido obtido era formado por oito produtos. (**Figura 54**, p.114). O acetal desejado (**24**) foi assim obtido com modesto rendimento (**Tabela 28**). Para a separação dos produtos realizou-se a cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:6 (v/v). Foi obtido, dessa forma, o acetal (**24**); FM: C₁₁H₂₀O₂ / *M*: 184,27 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 28**.

Tabela 28 – Condições de reação e elaboração de S2- R4

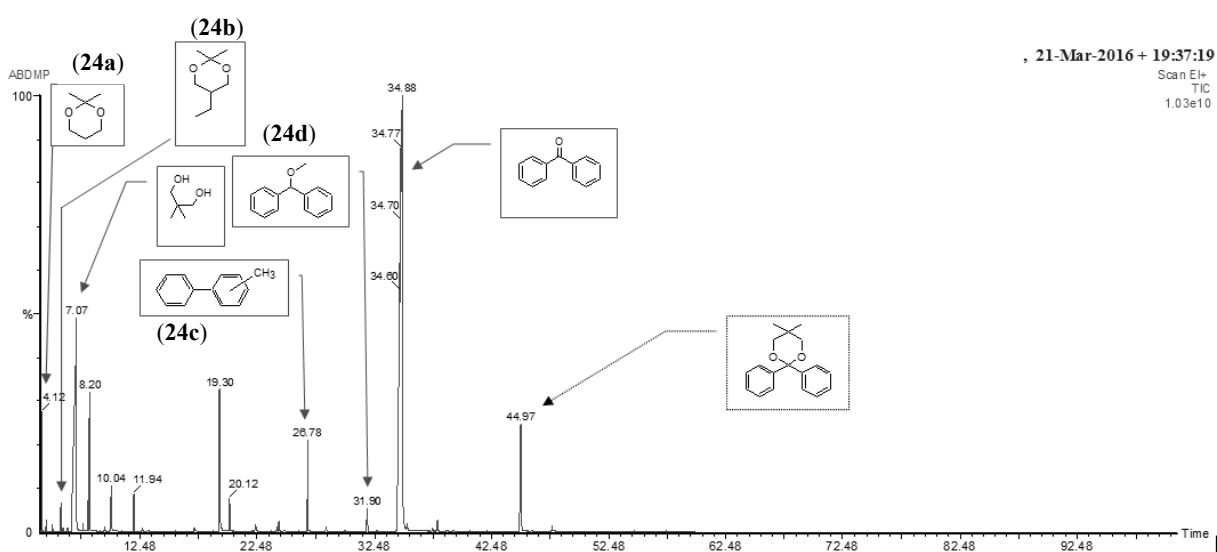
Reação S2 – R4		Tempo de reação 2h / Temperatura 70°C
Reagentes	Neopentilglicol (NPG) (104,18 g mol ⁻¹)	1,0 g / 9,6 mmol
	Benzofenona (128,21 g mol ⁻¹)	(0,87 g) / 4,8 mmol
	Catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (20% m/m)	174 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:6 (v/v)	1 mL CCD / 200 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	30 mL
	Massa obtida do acetal 20	150 mg
	Conversão	46%
	Seletividade	22%
	Rendimento	8%
Dados físico-químicos	Estado físico do acetal	Líquido denso amarelo pálido
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

4.2.3.1 Identificação Estrutural

A mistura de produtos da reação foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (**Figura 54**, p.114). Foi identificado na amostra o acetal (**24**) com o t_R de 44,97 min, os acetais cíclicos alifáticos com os tempos de retenção: (**24a**) com o t_r de 4,12 min e (**24b**) com o t_r de 5,73 min foram surpreendentemente formados na reação. Compostos aromáticos como o metil-1,1'-bifenila (**24c**) (t_r de 26,77) e o metil-difenilmetil éter (**24d**) com o t_r de 31,90 min foram ainda identificados na amostra pela comparação com a biblioteca NIST 2.0. Os produtos aromáticos bifenílicos são inconsistentes como produtos para as condições empregadas nesta reação. A formação destes compostos

sugere reações paralelas de redução da carbonila que devem acontecer em meio básico, ou por meio de radicais.

Figura 54 – Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (**S2-R4**). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL.



O espectro de massas IE-EM (**Figura 55**, p.115) para o acetal (**24**) apresentou o pico íon molecular M^+ em m/z 268 (3%), os picos íons fragmentários $[M-C_6H_5]$ em m/z 191 (77%) e em m/z 105 (pico base) formado pela eliminação de duas moléculas neutras (formaldeído e um alqueno) sustentam a formação do acetal (**24**).

A formação dos acetais com os tempos de retenção t_r 4,12 min e t_r 5,73 min foi inesperada e, assim como na formação dos compostos bifenílicos, sugere um segundo mecanismo em ação de características redutoras. Entretanto, nas condições impostas pela catálise ácida seria improvável a formação destes compostos por redução.

Figura 55 – Espectro de massas IE (70 eV) do (27a) t_r 4,12 min e do (27b) t_r 5,73 min a partir do bruto da reação de acetalização (S2 – R4). Os produtos foram identificados pela biblioteca NIST 2.0

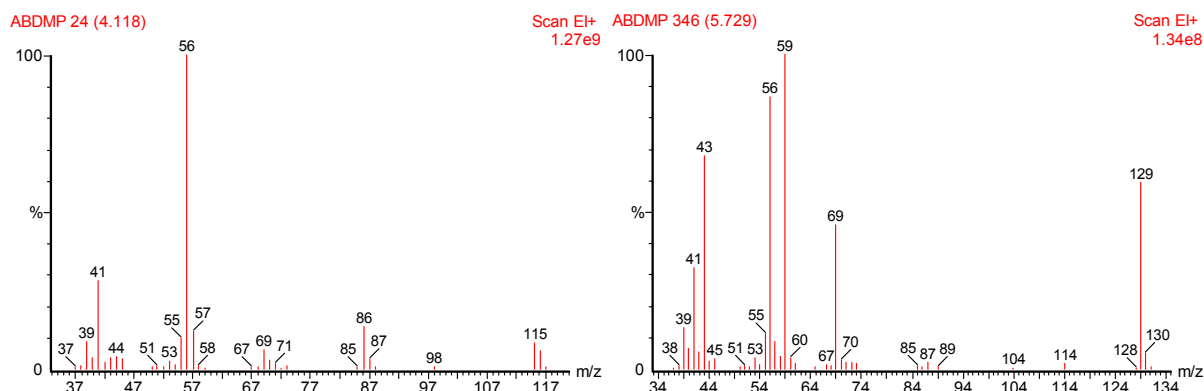
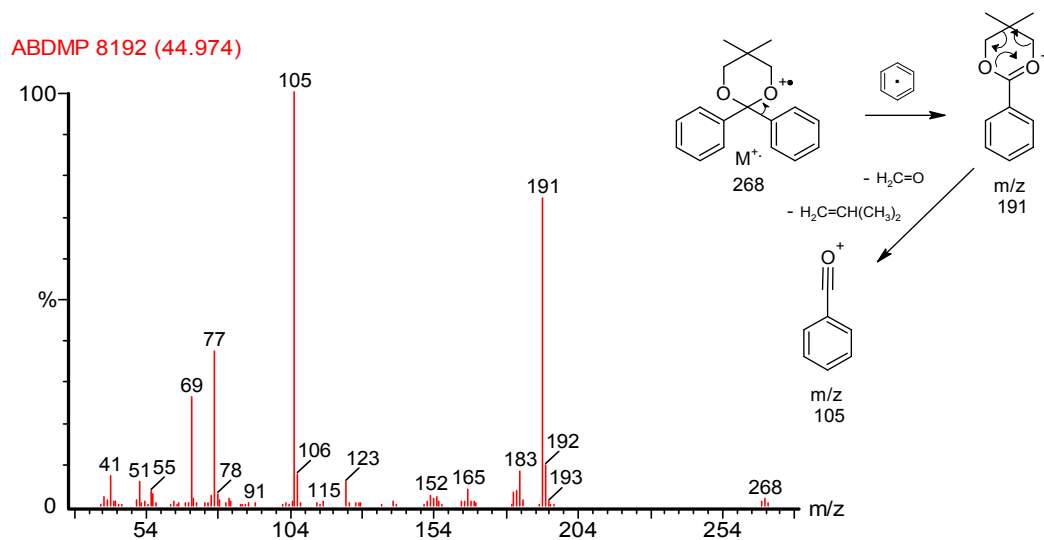


Figura 56 – Espectro de massas IE (70 eV) do produto com o t_r de 44,97 min a partir do bruto da reação de acetalização (S2 – R4). À direita proposta do mecanismo de fragmentação do acetal (24)

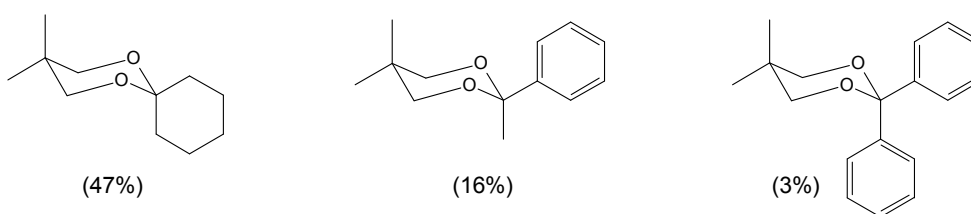


Observando os rendimentos, conversões e seletividades da Série S2 (**Tabela 29**, p.116 e **Figura 57**, p.116) percebe-se que as acetalizações de cetonas aromáticas ocorreram com melhor desempenho com o diol NPG quando comparadas àquelas efetuadas com o triol TMOP (principalmente na conversão e seletividade). O NPG possui menor polaridade e possui menor tamanho relativo ao TMOP.

Tabela 29 – Resultados quantitativos das reações R1, R3 e R4 da Série S2; entre parênteses os valores da série S1

Série de síntese S2(S1)	Conversão (%)	Seletividade (%)	Rendimento (%)
R4	86 (91)	82 (52)	72 (47)
R6	85 (36)	8 (45)	7 (16)
R7	46 (48)	22 (6)	10 (3)

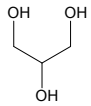

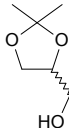
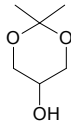

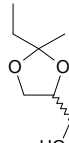
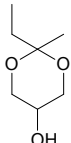

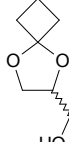
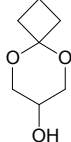

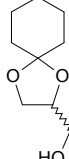
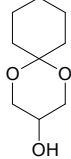
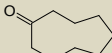
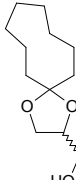
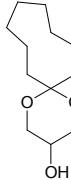

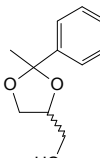
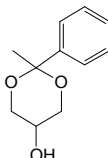
Figura 57 - Estruturas químicas dos acetais obtidos na série S2; entre parênteses os respectivos rendimentos



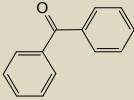
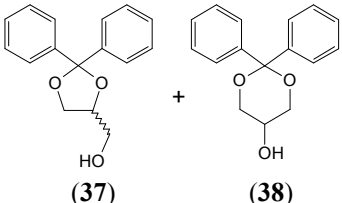
4.3 Série de síntese S3

Acetais obtidos a partir do propano-1,2,3-triol ou simplesmente glicerol e as cetonas: propanona (4), butan-2-ona (5), ciclobutanona (6), ciclohexanona (7), ciclononanona (8), acetofenona (9) e benzofenona (10). Nesta série de síntese (S3) foram obtidos os acetais 25, 27, 29, 31 e 35; Tabela 30.

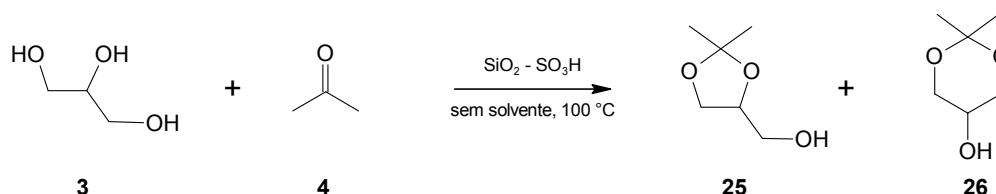
Tabela 30 - Série de Síntese S3 (glicerol e cetonas)

reação	álcool	cetona	Acetais (1,3-dioxolan-4-il)metanol	
R1	<div> Glicerol</div>	<div> Propanona (4)</div>	<div> (25)</div> + <div> (26)</div>	
R2		<div> butan-2-ona (5)</div>	<div> (27)</div> + <div> (28)</div>	
R3		<div> Ciclobutanona (6)</div>	<div> (29)</div> + <div> (30)</div>	
R4		<div> Ciclohexanona (7)</div>	<div> (31)</div> + <div> (32)</div>	
R5		<div> Cilclononanona (8)</div>	<div> (33)</div> + <div> (34)</div>	
R6		<div> Acetofenona (9)</div>	Não ocorreu a formação dos acetais	
			<div> (35)</div> + <div> (36)</div>	

Continua

<p>Continuação</p>	 <p>Benzofenona (10)</p>	 <p>(37) + (38)</p> <p>Não ocorreu a formação dos acetais</p>
--------------------	---	--

4.3.1 (S3- R1) Obtenção do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (25) e 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol (26).



O procedimento de síntese padrão forneceu um líquido colorido amarelo claro e denso. A análise do líquido por CG-EM (**Figura 58**, p. 118) permitiu verificar a formação do acetal (25) e apenas traços do acetal (26). Não se observou nenhum produto de autocondensação da propanona. O acetal desejado (25) foi assim obtido com a maior conversão, seletividade e rendimento dentre todas as sínteses de acetais realizadas. Para a purificação do acetal (25) realizou-se uma destilação simples; o solketal destilou a uma temperatura não corrigida de $186\text{--}188^\circ\text{C}$. Foi obtido, dessa forma, o acetal (25); FM: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ e M : $131,16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 31**.

A acetalização do glicerol com a propanona foi concluída com excelentes resultados. Para todos os parâmetros avaliados (conversão, seletividade e rendimento) foram obtidos valores percentuais acima de 95.

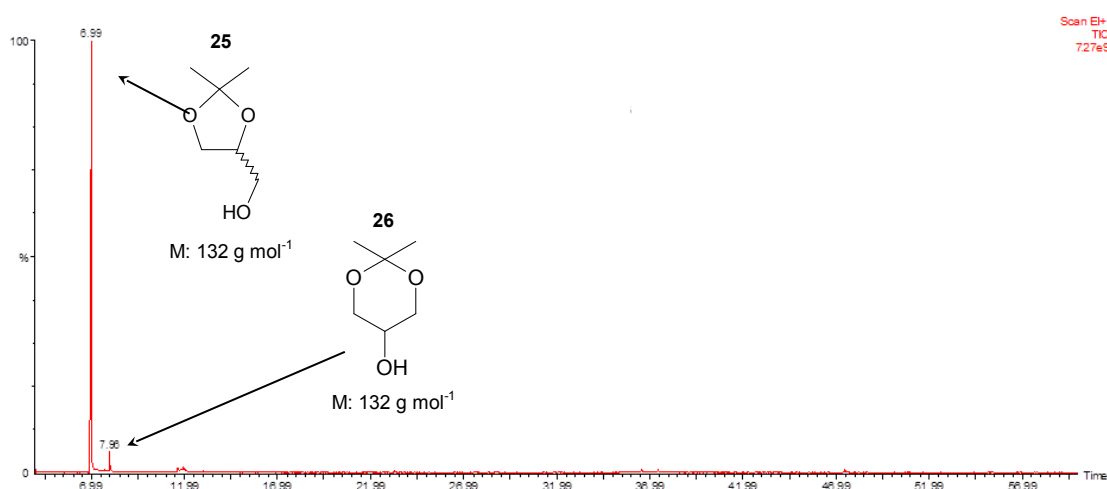
Tabela 31 – Condições de reação e elaboração de S3- R1

Reação S3 – R1	Tempo de reação 2h / Temperatura 70°C	
Reagentes	Glicerol ($92,09\text{ g mol}^{-1}$)	1,0 g / 10,8 mmol
	Propanona ($58,08\text{ g mol}^{-1}$; $d^{20}=0,78\text{ g/cm}^3$)	(0,53 g) / 5,4 mmol
	Catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (20% m/m)	106 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:6 (v/v)	1 mL CCD / 150 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	30 mL
	Massa obtida do acetal 25	928 mg
	Conversão	96%
	Seletividade	99%
Dados físico-químicos	Rendimento	97%
	Estado físico do acetal	Líquido denso incolor
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

4.3.1.1 Identificação estrutural

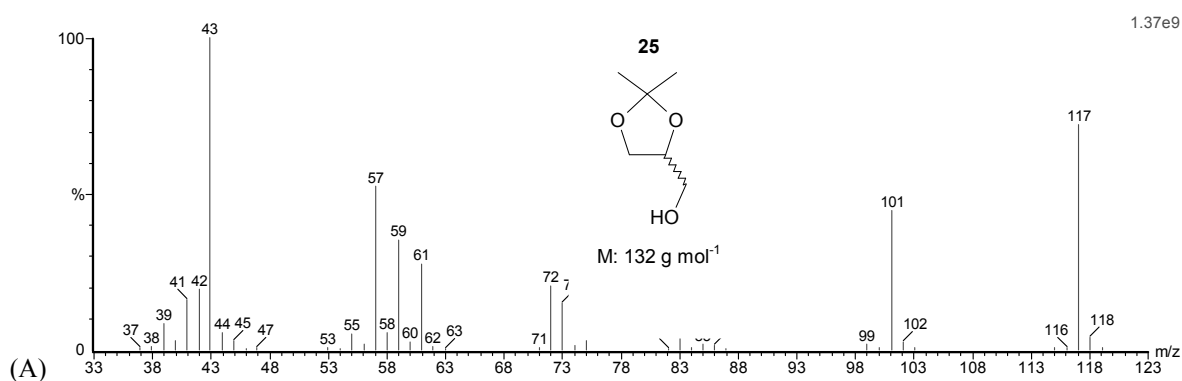
A análise do cromatograma obtido revelou a formação de dois acetais com os seguintes tempos de retenção: t_r de 6,99 min e t_r de 23,46 min, ambos atribuídos aos acetais isoméricos dioxolano (**25**) e dioxano (**26**), respectivamente (**Figura 58**).

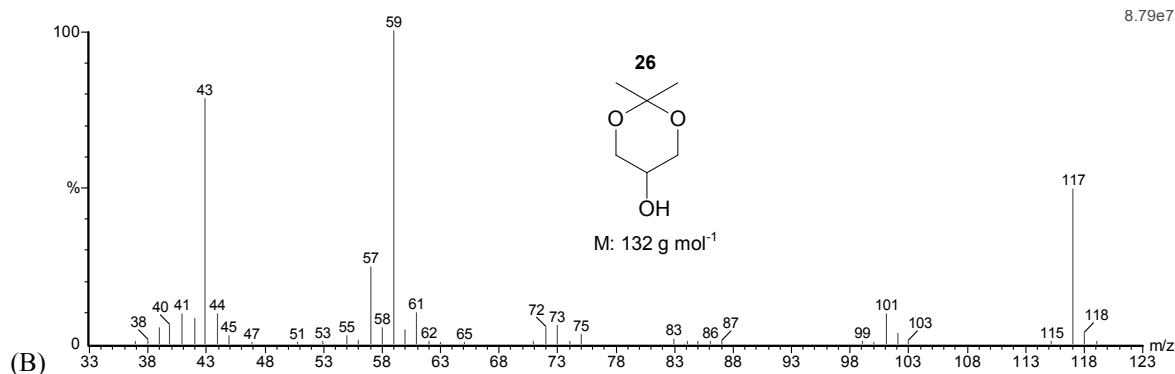
Figura 58 - Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (**S3-R1**). Por IE/EI de 70 eV, coluna capilar Elite-5 (Crossbond; 5%, bifenila – 95% de dimetil polisiloxano de 30 m x 0,25 mm) modo split (1/100), hélio 6.0 (fluxo de 2,4 mL/min), temp. do injetor de 260 °C, da fonte de íons 220 °C, e duas injeções de 2 µL



A análise do espectro de massas IE-EM [**Figura 59** e (60, p.120)] para os acetais (**25** e **26**) permitiu a identificação dos picos [M-15] em m/z 117 para ambos os acetais (**25** e **26**) (69% e 48% de abundância relativa), além dos picos íons fragmentários [M-CH₂OH] em m/z 101 (42%) e em m/z 43 (pico base) formado pela eliminação de duas moléculas neutras (formaldeído e um alqueno) sustentam a formação do acetal (**25** e **26**).

Figura 59– (A) Espectros de massas IE (70 eV) do produto com o t_r de 6,99 min e (B, p.120 continuação) com o t_r de 7,96 min; a partir do bruto da reação de acetalização (**S3 – R1**)





Uma amostra do acetal **25** destilado foi submetida à espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN de ¹H e de ¹³C).

A seção expandida entre δ_{H} 4,22 e δ_{H} 3,28 (**Figura 61**, p. 122) a partir do espectro de RMN de ¹H (**Figura 60**) apresentou integrais que correspondem ao número de hidrogênios esperado (11 H). Os dois singletos registrados em δ_{H} 1,37 e δ_{H} 1,43 correspondem aos seis hidrogênios metílicos (H-6 e H-7). Os hidrogênios diastereotópicos H-3, H-2 e H-1 foram registrados como multipletos. O multipeto em δ_{H} 4,22 foi atribuído ao átomo de hidrogênio H-2, mais desblindado que H-3 e H-1. Por sua vez, os dois hidrogênios H-1 são mais blindados que os hidrogênios (H-3) e seus deslocamentos foram atribuídos em δ_{H} 3,65. Os sinais referentes aos hidrogênios H-3 foram atribuídos como dois multipletos, o primeiro na região entre δ_{H} 4,06 e δ_{H} 4,02 e segundo entre δ_{H} 3,79 e δ_{H} 3,74.

Figura 60 - Espectro de RMN de ¹H do acetal (**25**) proveniente da série **S3-R1** (CDCl₃, 300 MHz)

SpinWorks 4:

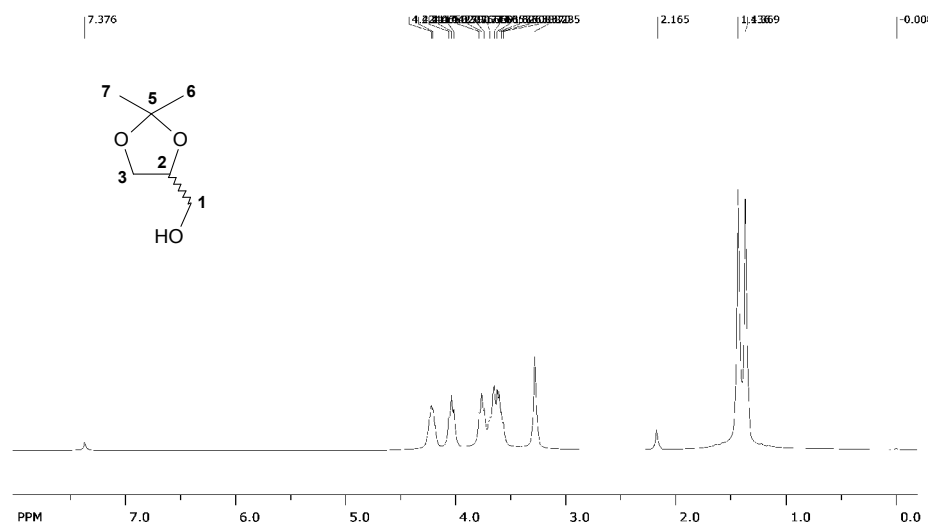
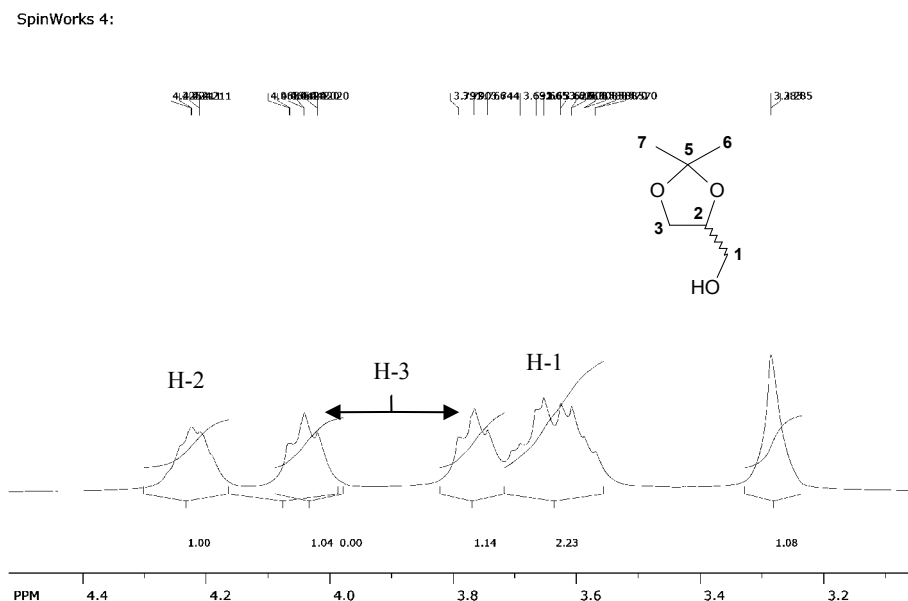
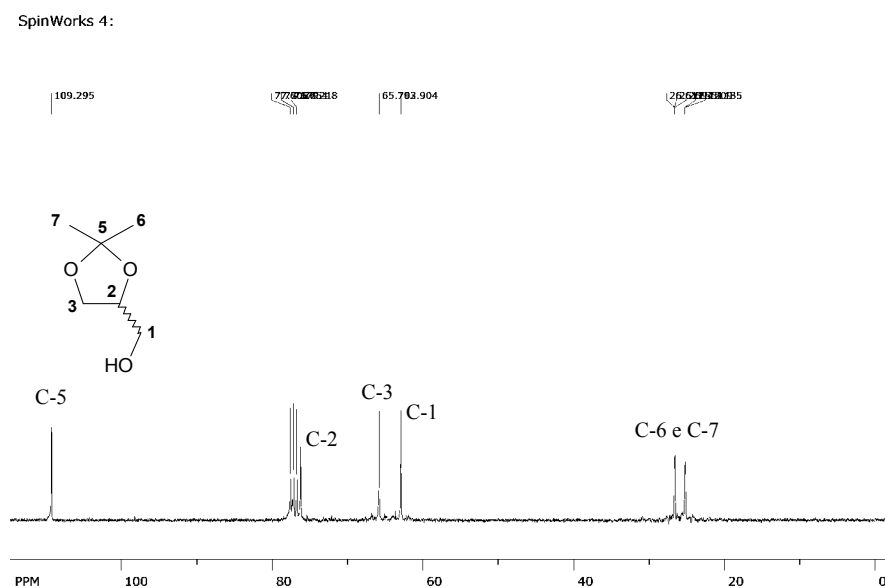


Figura 61 – Seção expandida do espectro de RMN de ^1H do acetal (**25**) proveniente da série **S3 – R1** (CDCl_3)

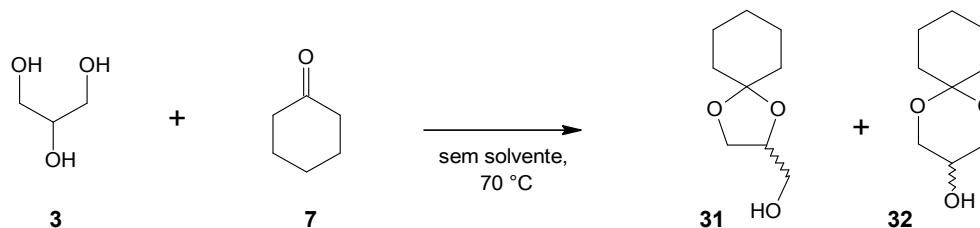


O espectro de RMN de ^{13}C (**Figura 62**) do acetal (**25**) apresenta seis sinais, identificados como sendo: dois carbonos metilênicos, um carbono metínico, dois carbonos metílicos e um carbono não hidrogenado. O sinal em δ_{C} 109,3 foi atribuído ao carbono não hidrogenado C-5. O sinal em δ_{C} 76,2 foi atribuído ao átomo de carbono metínico C-2. Os demais sinais, referentes aos carbonos metilênicos, foram assim atribuídos: δ_{C} 65,8 (C-3), δ_{C} 62,9 (C-1) e os dois carbonos metílicos (C-6 e C-7) δ_{C} 26,6 a δ_{C} 25,1; o triplete em δ_{C} 77,1 pertence ao solvente CDCl_3 .

Figura 62 - Espectros de RMN de ^{13}C do acetal (**25**) proveniente da série **S3-R1**



4.3.2 (S3- R4) Obtenção do 1,4-dioxaspiro[4.5]dec-2-ilmetanol (**31**) e 1,5-dioxaspiro[5.5]undecan-3-ol (**32**).



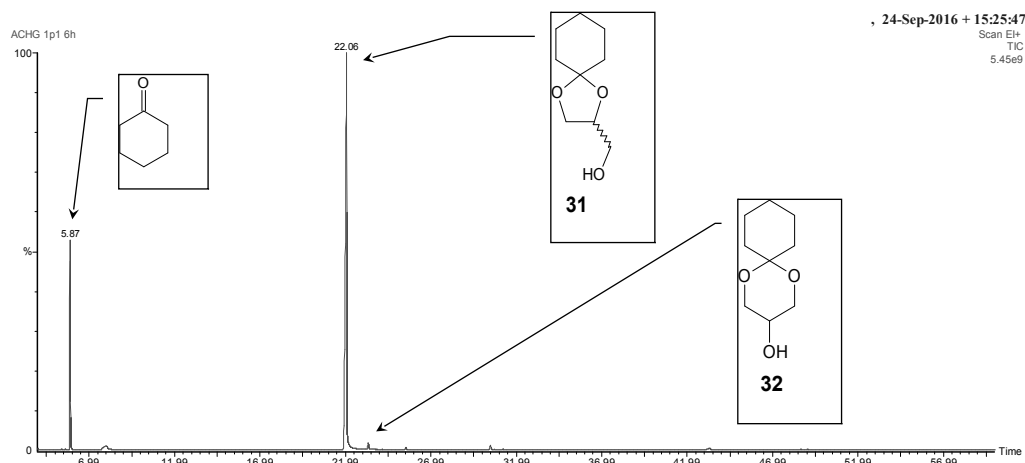
O procedimento de síntese padrão forneceu um líquido colorido amarelo claro e denso. A análise por CG-EM (**Figura 63**, p. 123) demonstrou que esse líquido era composto pelo acetal (**31**) e uma parte de cicloexanona que não reagiu. O acetal desejado (**31**) foi assim obtido com excelente conversão, seletividade e rendimento. Para a purificação do acetal realizou-se a cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:9 (v/v). Foi obtido, dessa forma, o acetal (**31**); FM: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ / M : 184,27 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 32**.

Tabela 32 – Condições de reação e elaboração de S3- R4

Reação S3 – R4		Tempo de reação 2h / Temperatura 70°C
Reagentes	Glicerol (92,09 g mol ⁻¹)	1,0 g / 10,8 mmol
	Cicloexanona (98,14 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ =0,98 g/cm ³)	(0,53 g) / 5,4 mmol
	Catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (20% m/m)	106 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:6 (v/v)	1 mL CCD / 150 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	30 mL
	Massa obtida do acetal 31	928 mg
	Conversão	93%
	Seletividade	99%
	Rendimento	92%
Dados físico-químicos	Estado físico do acetal	Líquido denso amarelo pálido
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

4.3.2.1 Identificação estrutural

A acetalização do glicerol com a cicloexanona foi concluída com excelentes resultados. Para todos os parâmetros avaliados (conversão, seletividade e rendimento) foram obtidos valores percentuais acima de 90. Ao término da reação, realizou-se uma análise do bruto da reação na CG-EM. As análises do cromatograma (**Figura 63**, p.123) permitiram identificar a formação de dois acetais com os seguintes tempos de retenção: t_r de 22,50 min e t_r de 23,46 min, ambos atribuídos aos acetais isoméricos dioxolano (**31**) e dioxano (**32**), respectivamente.

Figura 63 – Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (S3-R4).

O espectro de massas IE-EM (**Figura 64**) para o acetal (**31**) apresentou o pico íon molecular M^+ 172 (31%), os picos íons fragmentários $[M-C_4H_8]$ m/z 129 (91%), $[M-C_2H_5]$ m/z 143 (62%). Na **Figura 65**, (p.124) foi proposto o mecanismo de fragmentação para o acetal **31**.

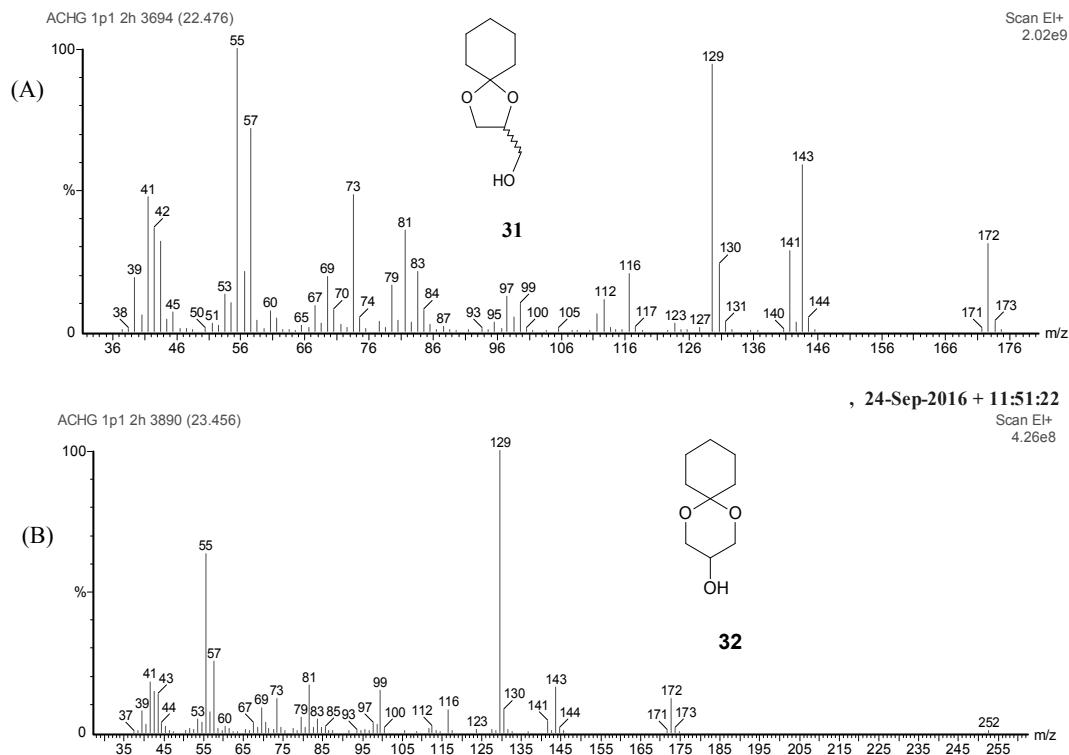
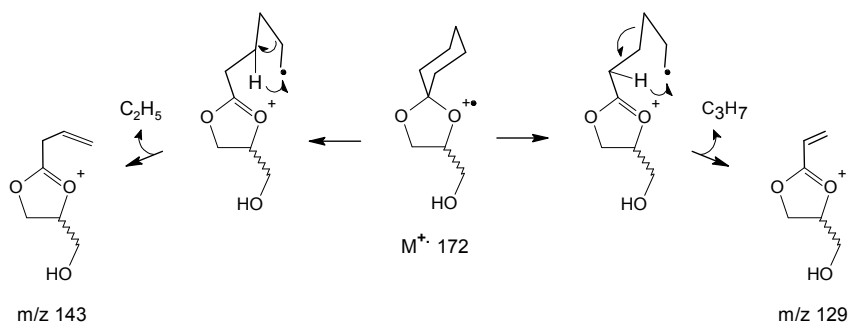
Figura 64 – Espectro de massas IE (70 eV) dos produtos com os t_r 22,50 min (A) e t_r 23,46 min (B) a partir do bruto da reação de acetalização (S3 – R4).

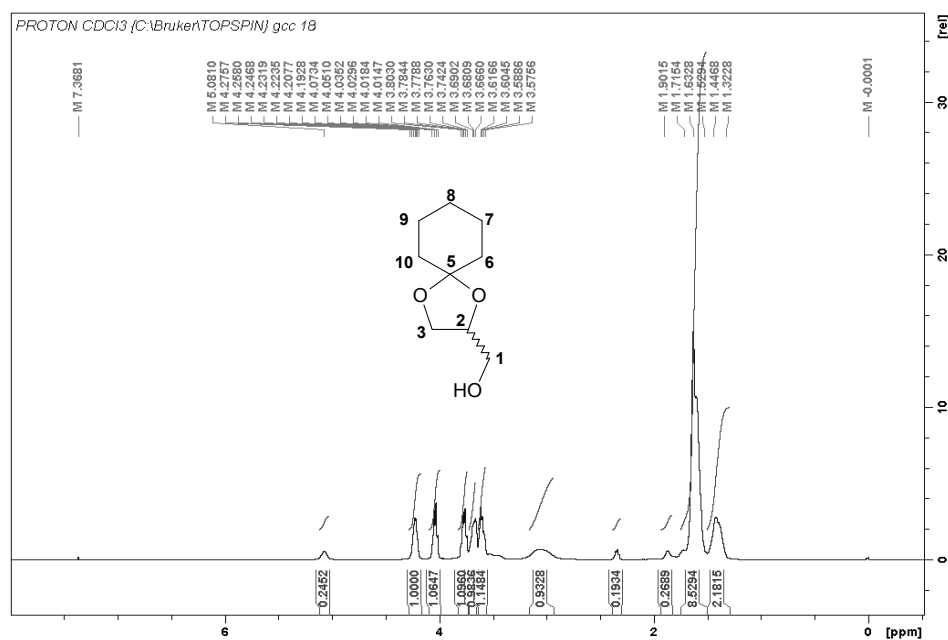
Figura 65 - Proposta do mecanismo de fragmentação do acetal (**31**) **S3 – R4** no EM-IE (70 eV)



Uma amostra foi retirada do mesmo bruto da reação e foi submetida à RMN de 1H , de ^{13}C e DEPT 135.

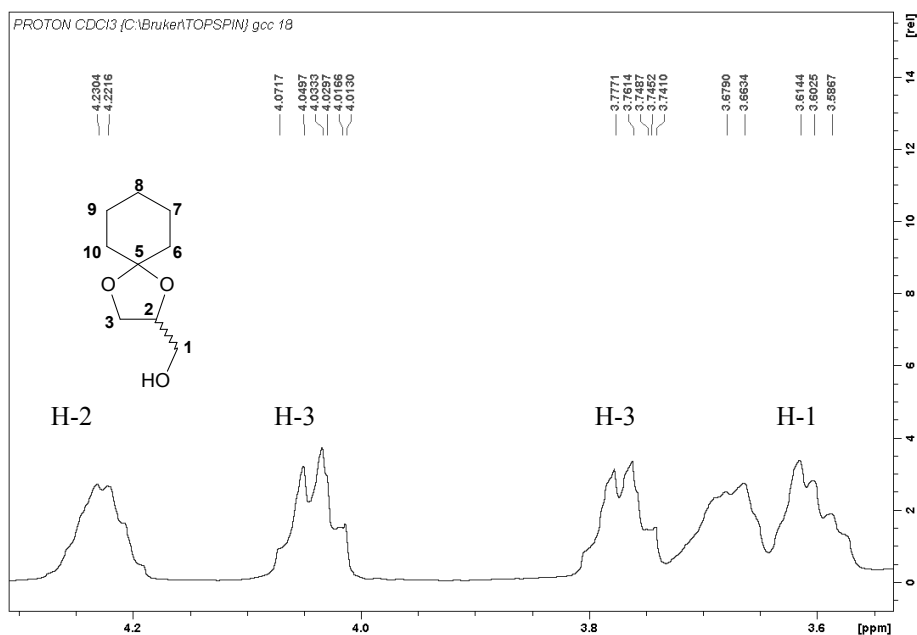
O espectro de RMN de 1H (**Figura 66**) apresentou integrais que correspondem ao número de hidrogênios esperado (16 H). O multipletto registrado em δ_H 1,32 corresponde aos dois hidrogênios metilênicos do anel cicloexila (H-8), mais desblindados dentre os hidrogênios do grupo cicloexila. O multipletto registrado na região δ_H 1,53 possui oito hidrogênios e correspondem aos demais hidrogênios do grupo cicloexila (H-6, H-7, H-9 e H-10).

Figura 66 - Espectro de RMN de 1H do acetal (**31**) proveniente da série **S3-R4** ($CDCl_3$, 300 MHz)



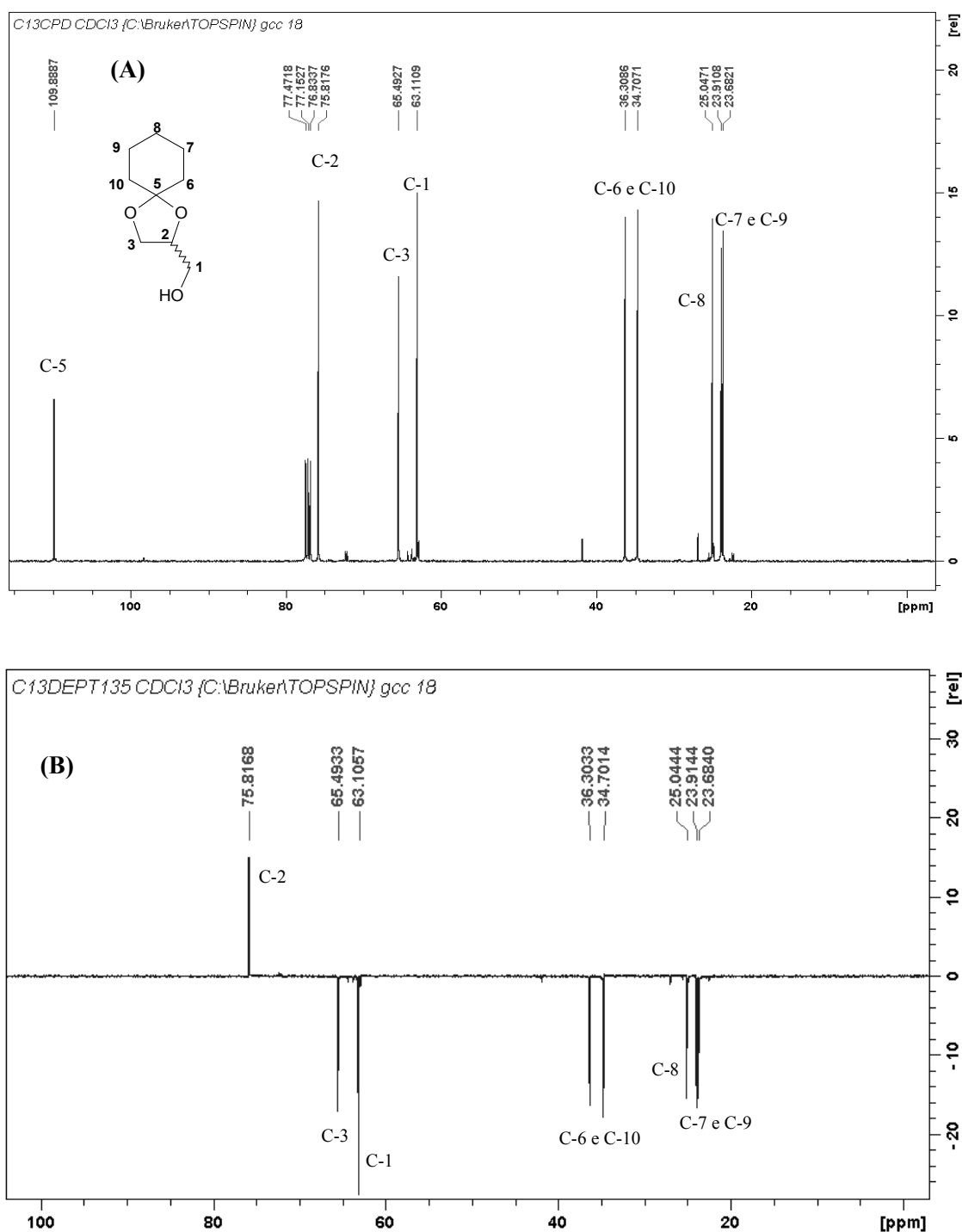
A análise da seção expandida do espectro de RMN de ^1H (**Figura 67**) permitiu atribuir os sinais de ressonância dos átomos de hidrogênios metílicos H-1 e H-3 e do hidrogênio metilênico H-2. A integral revelou o número de cinco hidrogênios para a região expandida em discussão.

Figura 67 – Seção expandida do espectro de RMN de ^1H do acetal (**31**) proveniente da série **S3 – R4** (CDCl_3 , 300 MHz)



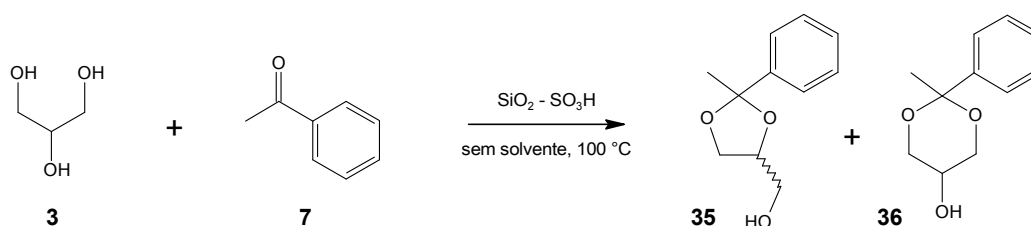
O espectro de RMN de ^{13}C (**Figura 68A**, p. 126) do acetal (**31**) apresentou nove sinais, identificados com o auxílio do espectro de DEPT-135 (**Figura 68B**, p. 126), esses foram definidos como sendo: seis carbonos metilênicos, um carbono metínico e um carbono não hidrogenado. O sinal em δ_{C} 109,8 foi atribuído ao carbono não hidrogenado C-5. O sinal em δ_{C} 75,8 foi atribuído ao carbono metínico C-2. Os demais sinais, referentes aos carbonos metilênicos, foram assim atribuídos: δ_{C} 65,5 (C-3), δ_{C} 63,1 (C-1), [δ_{C} 36,3 e δ_{C} 34,7 (C-6 e C-10)], δ_{C} 25,0 (C-8) e [δ_{C} 23,9 e δ_{C} 23,7 (C-7 e C-9)]; o triplete em δ_{C} 77,1 pertence ao solvente CDCl_3 .

Figura 68 - (A) Espectros de RMN de ^{13}C do acetal (**31**) e (B) espectro de DEPT-135 proveniente da série **S3-R4** (CDCl_3 , 300 MHz)



A síntese do acetal **31** foi alvo de uma pesquisa sobre a influência das proporções molares e do tempo de reação na formação do acetal e dos produtos de autocondensação da cicloexanona.

4.3.3 (S3- R6) Obtenção do (2-metil-2-fenil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**35**) e 2-metil-2-fenil-1,3-dioxan-5-ol (**36**)



O procedimento de síntese padrão (p.75) forneceu um líquido colorido amarelo e denso. Esse material foi submetido a análise pó CG-EM que permitiu verificar a formação de mais de 15 produtos, além de grande quantidade dos reagentes (**Figura 69**, p.128). O acetal desejado (**35**) foi assim obtido com baixo rendimento. Para a separação dos produtos realizou-se duas cromatografias em coluna: 1ª *Flash*, sendo a eluição isocrática e o eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:9 (v/v); 2ª separação adicional foi realizada pela cromatografia em coluna com sílica gel 60 impregnada com nitrato de prata valendo-se do mesmo eluente anterior. Foram obtidos, dessa forma, o acetal (**35**) e (**36**); FM: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ / M : 184,27 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 33**.

Tabela 33 – Condições de reação e elaboração de S3 - R6

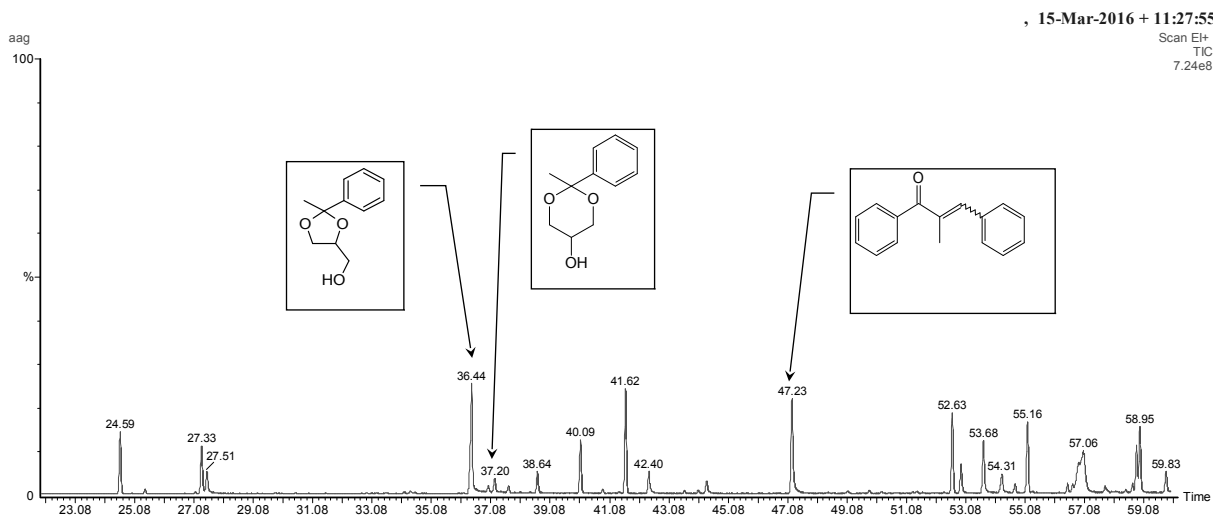
Reação S3 – R6		Tempo de reação 8h / Temperatura 100°C
Reagentes	Glicerol (92,09 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,26 g/cm ³)	1,0 g / 10,8 mmol
	Acetofenona (104,15 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,03 g/cm ³)	(0,54 g) / 5,2 mmol
	Catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (20% m/m)	104 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:6 (v/v)	1 mL CCD / 330 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	45 mL
	Massa obtida do acetal 35	36 mg
	Conversão	42%
	Seletividade	8%
	Rendimento	4%
Dados físico-químicos	Estado físico do acetal	Líquido denso amarelo pálido
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

4.3.3.1 Identificação Estrutural

A mistura dos produtos da reação foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (**Figura 69**, p.128). Foi identificado na amostra o acetal dioxolano (**35**) com o t_r de 36,44 min e seu isômero o acetal dioxano (**39**) com o tempo de retenção: t_r de 37,20 minutos. Os compostos com t_r de 41,23 min e t_r de 47,23 min foram

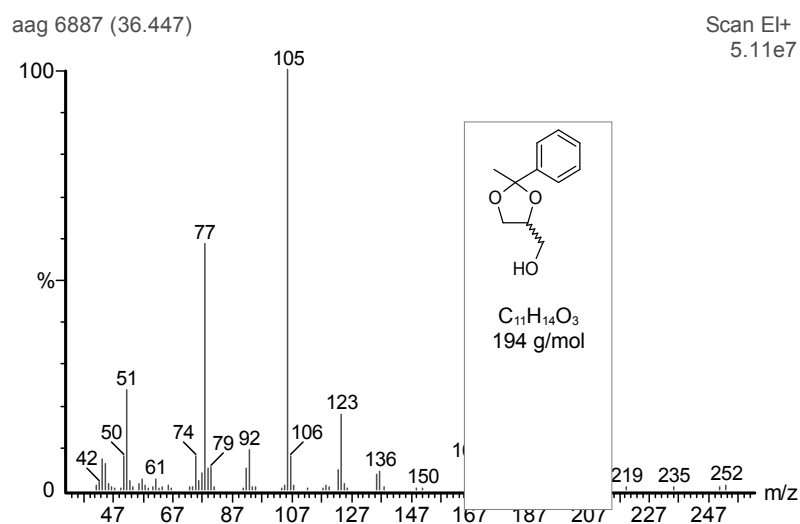
atribuídos aos produtos de condensação da acetofenona, muito próximos àqueles encontrados em (S2-R3).

Figura 69 – Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização proveniente da série S3-R6



Ainda que não tenha sido possível observar o pico correspondente ao íon molecular (m/z 194) no espectro IE-EM (**Figura 70**) pode-se observar o pico íon base m/z 105.

Figura 70 – Espectro de massas IE (70 eV) do produto com t_r de 36,45 min a partir do bruto da reação de acetalização (S3 – R6)



Observando os rendimentos, conversões e seletividades da Série S3 (**Tabela 34**, p.129) percebe-se que as acetalizações de cetonas aromáticas ocorreram com o pior desempenho de todas as séries. No entanto, a acetalização com a cicloexanona (**34**) mostrou-se altamente seletiva e com excelente conversão e rendimento.

Tabela 34 – Resultados quantitativos das reações **R1**, **R2**, **R3** e **R4** para as séries **S1**, **S2** e **S3**

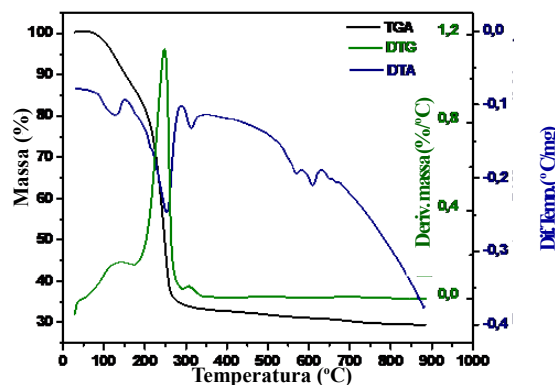
Série de síntese S3/S2/S1	Conversão (%) S3/S2/S1	Seletividade (%) S3/S2/S1	Rendimento (%) S3/S2/S1
R1	93 / 86 / 91	99 / 82 / 52	92 / 72 / 47
R2	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
R3	42 / 75 / 36	8 / 20 / 45	4 / 15 / 16
R4	0 / 46 / 48	0 / 22 / 6	0 / 10 / 3

4.3.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA) do catalisador após elaboração da reação de acetalização na série **S3** – **R6**

Em razão dos baixos rendimentos obtidos em todas as reações envolvendo cetonas aromáticas, decidiu-se investigar se uma parte do glicerol estava retida no catalisador. A imobilização do glicerol provocaria a saturação dos poros e impedindo as colisões necessárias com as cetonas aromáticas para promover a reação. Por ter uma natureza polar o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ possui grande afinidade pelo glicerol e pequena afinidade pelos grupamentos fenílicos das cetonas aromáticas. Diante do exposto, realizou-se uma Análise Termogravimétrica (TGA) de uma amostra do catalisador após a elaboração do ensaio **S3** – **R6**; a análise de TGA foi conduzida em atmosfera inerte de N_2 (2.0), com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$, na faixa de 25 a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

A análise (**Figura 71**, p.130) permitiu verificar uma perda de massa (5%) acima de $122\text{ }^\circ\text{C}$, provavelmente, devido à remoção de água retida no catalisador. Observou-se alguns eventos de perda de massa sucessivas até $340\text{ }^\circ\text{C}$, após esta temperatura ocorreu um evento de perda de massa constatado (4%) que foi atribuído à retirada do glicerol (P.E. = $290\text{ }^\circ\text{C}$) e ainda de substâncias também polares formadas na reação e das respectivas decomposições até aquela temperatura. A análise de TGA confirmou que a água gerada na reação de acetalização do glicerol era resgatada pelo catalisador.

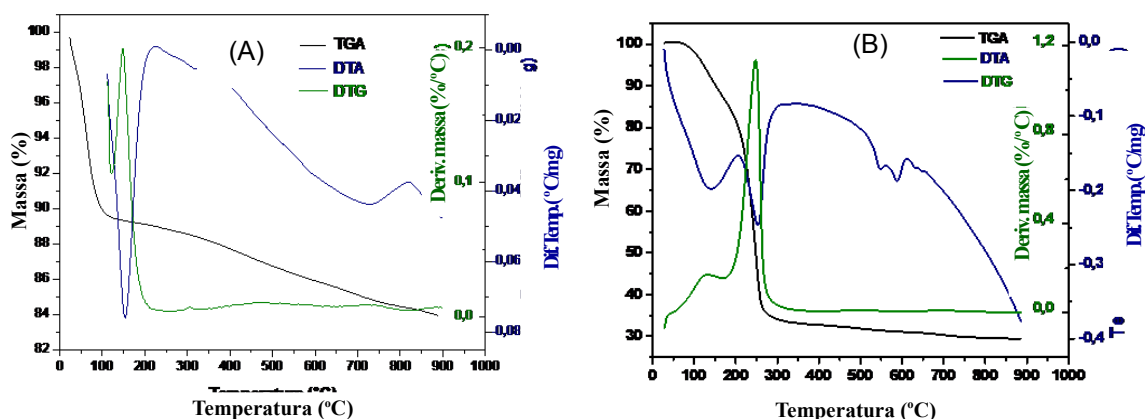
Figura 71 - Curva TGA/DTG/DTA do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ após a elaboração da reação S3-R6



Um estudo foi realizado para a avaliação da estabilidade da sílica e a quantidade de grupos sulfônicos presentes no catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (**Figura 72**, gráfico A e B). As análises permitiram descrever os seguintes eventos, perda de massa a aproximadamente 149°C , sendo esta massa referente à perda de água adsorvida pela sílica, possivelmente durante o período de armazenamento e manuseio. Após essa perda de massa, mesmo com o aumento da temperatura em até aproximadamente 900°C não ocorreu perda substancial de massa demonstrando a estabilidade térmica do material.

A análise de TGA do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (**Figura 72** B) demonstrou de imediato uma perda de massa à aproximadamente 169°C , sendo esta massa referente à perda de água adsorvida pelo catalisador. Após essa perda de massa, ocorreu uma perda em até 240°C , correspondente à perda endotérmica dos grupos sulfônicos, oriundos da imobilização de ácido sulfúrico na matriz de sílica ($\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$).

Figura 72 - Curva TGA/DTG/DTA da sílica sintética pura (A) e do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (B) (BARBOSA et al., 2015)

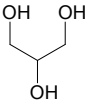
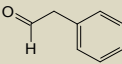
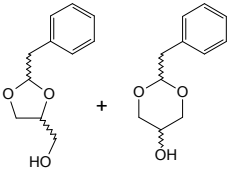

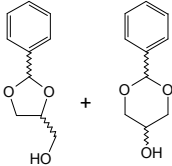
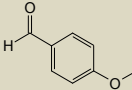
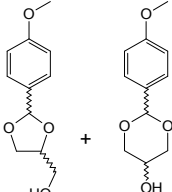
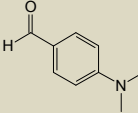
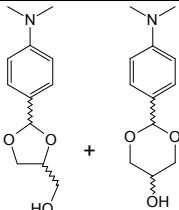


Os eventos de perda de água a 149 e 169°C percebidos em A e B (**Figura 72**) não foram constadas na análise efetuada conforme **Figura 71**, tal resultado corrobora com a expectativa da não adsorção de água, pelo catalisador, durante o período de armazenamento, pois antes de ser utilizado nas reações, o mesmo era acondicionado em um aparato de *Abderhalden* que permanecia em operação de desidratação a vácuo por um período mínimo de 2h.

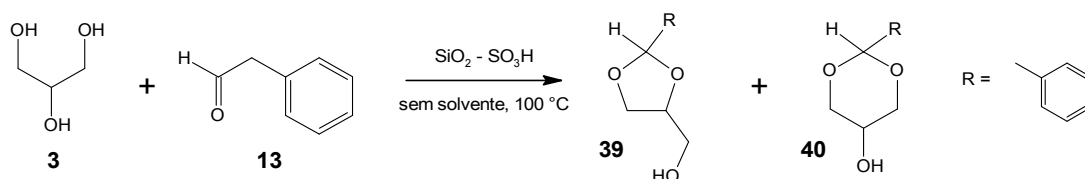
4.4 Série de síntese S4 (glicerol e aldeídos)

Síntese da série envolvendo o 2-(hidroximetil)propano-1,3-diol (glicerol) e os aldeídos: formaldeído (**11**), acetaldeído (**12**), fenilacetaldeído (**13**), benzaldeído (**14**), anisaldeído (**15**) e 4-(dimetilamino)benzaldeído (**16**). Nesta série de sínteses foram obtidos os acetais **39**, **40**, **41**, **42**, **43**, **44**, **45** e **46**; **Tabela 35**.

Tabela 35 – Série de síntese S4 (glicerol + aldeídos)

Reação	álcool	aldeído	Acetal
R1	 Glicerol	 Fenilacetaldeído (13)	 (39) (40)
R2		 Benzaldeído (14)	 (41) (42)
R3		 Anisaldeído (15)	 (43) (44)
R4		 4-(dimetilamino)benzaldeído (16)	 (45) (46)

4.4.1 (S4-R1) Obtenção do (2-benzil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**39**) e 2-benzil-1,3-dioxan-5-ol (**40**)



O procedimento de síntese padrão (p.75) forneceu um líquido colorido amarelo claro e denso. As análises por CG-EM (**Figura 73**, p.133) permitiram verificar a formação de mais de 10 produtos incluindo os acetais dioxolanos **39** e os acetais dioxanos **40**, sendo estes os de maiores rendimentos. A reação foi concluída com boa seletividade. Para a separação dos produtos realizou-se a cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:9 (v/v). Separação adicional foi realizada pela cromatografia em coluna com sílica gel 60 impregnada com nitrato de prata valendo-se do mesmo procedimento de eluição. Foram obtidos, dessa forma, os acetais (**39**) e (**40**); FM: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ / M : 184,27 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 36**.

Tabela 36 – Condições de reação e elaboração de S4 – R1

Reação S4 – R1		Tempo de reação 8h / Temperatura 100°C
Reagentes	Glicerol (92,09 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,26 g/cm ³)	1,0 g / 10,8 mmol
	Fenilacetaldéido (120,14 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,03 g/cm ³)	(0,54 g) / 5,2 mmol
	Catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (20% m/m)	104 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:9 (v/v)	1 mL CCD / 330 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	45 mL
	Massa obtida dos acetais 39 e 40	43 mg
	Conversão	90%
	Seletividade	82%
	Rendimento	78%
Dados físico-químicos	Estado físico do acetal	Líquido denso amarelo pálido
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

4.4.1.1 Identificação Estrutural

A mistura de produtos da reação foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (**Figura 73**, p.133). Foram identificados na amostra os acetais dioxolanos (**39**) com os respectivos tempos de retenção de 32,59 e 31,36 min, além dos acetais estereoisoméricos dioxanos o acetal (**40**) com o tempo de retenção (t_r) de 34,35

min e 31,36 min. As substâncias com t_r de 44,90 min e t_r de 46,02 min foram atribuídos aos produtos de condensação do fenilacetaldeído (muito próximos àqueles encontrados em **S2-R1**). Demais produtos não tiveram suas estruturas identificadas.

Figura 73 – Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização série **S4-R1**

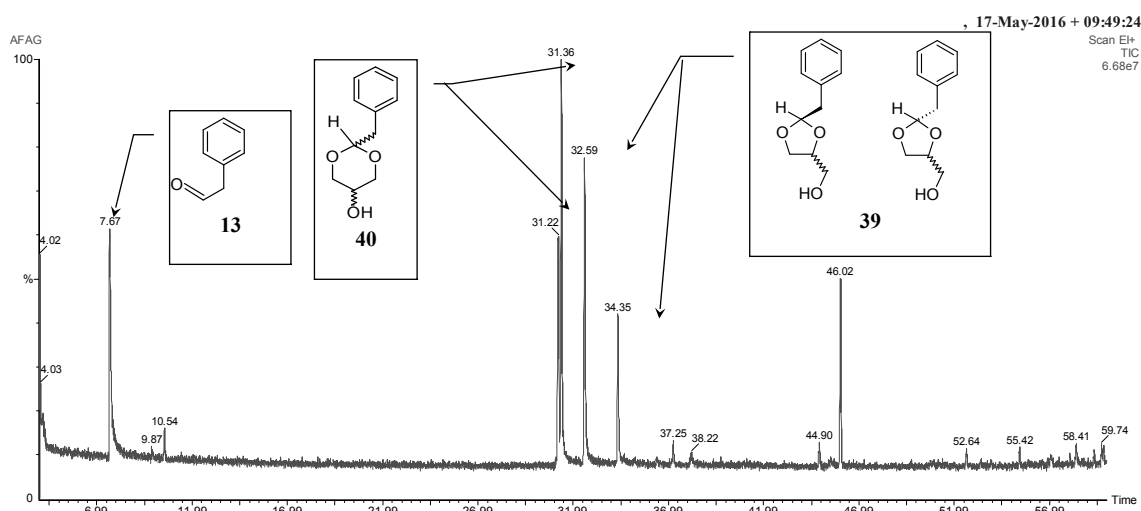
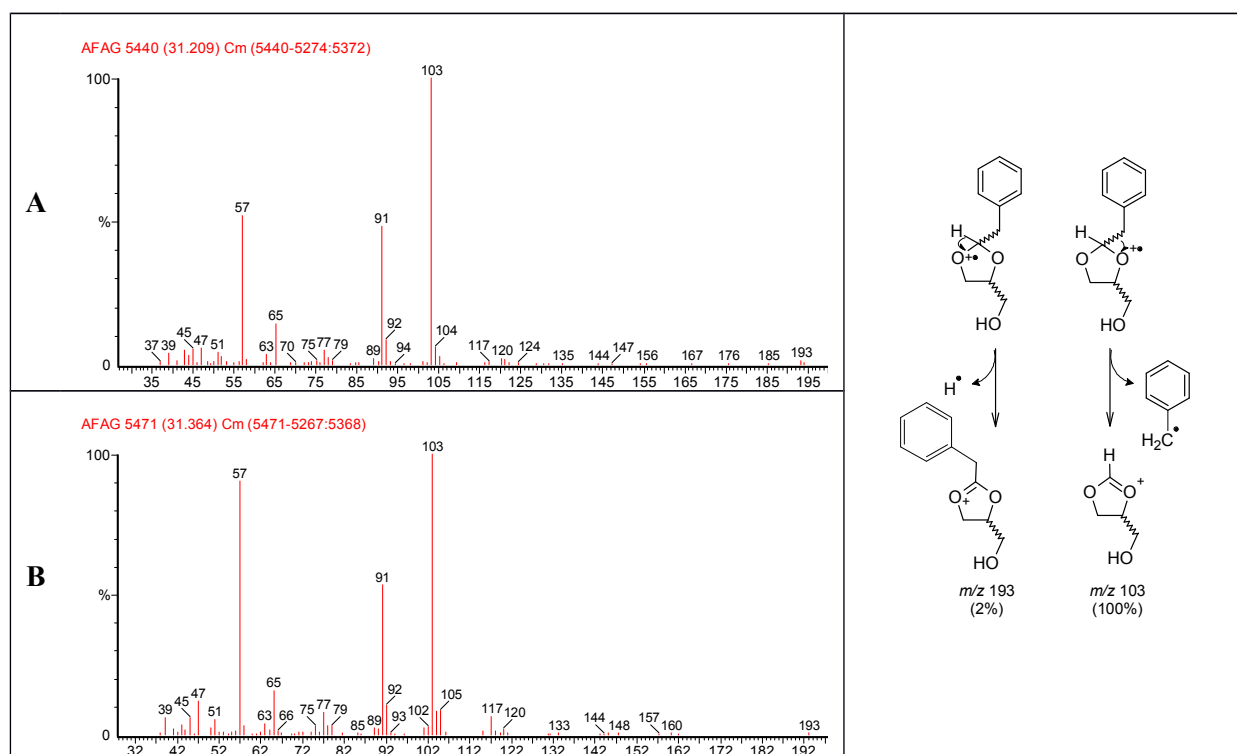
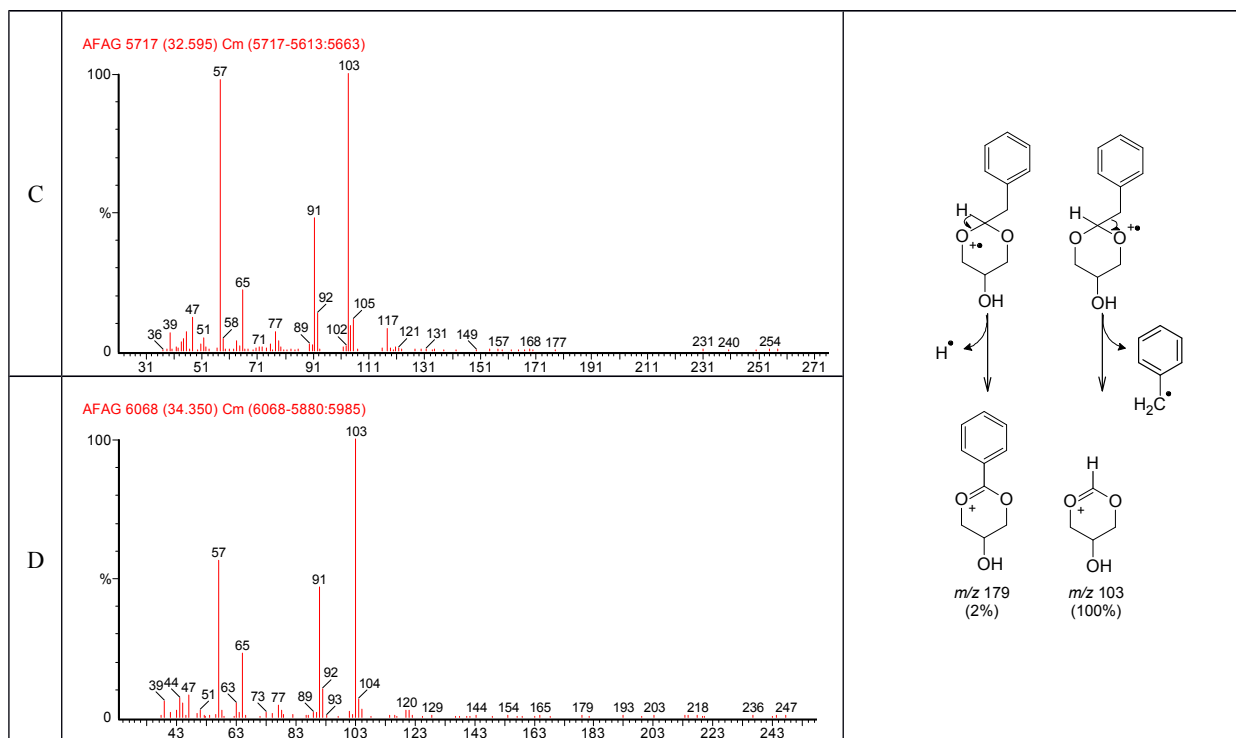
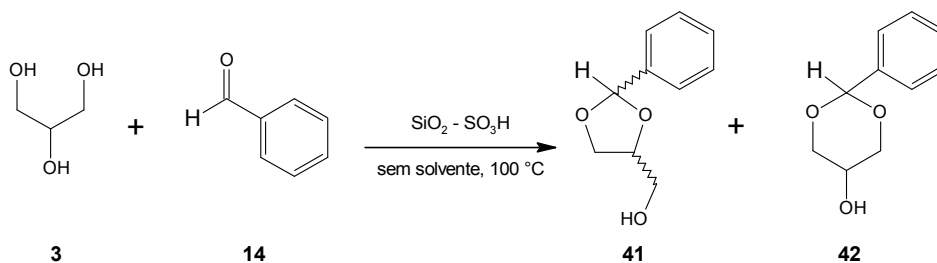


Figura 74 - (A e B) Espectros de massas (EM-EI) dos acetais **40** e (C e D) dos acetais **39**. Em destaque à direita a proposta do mecanismo de fragmentação dos acetais obtidos.





4.4.2 (S4-R2) Obtenção do (2-fenil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**41**) e do (2-fenil-1,3-dioxan-5-ol (**42**).



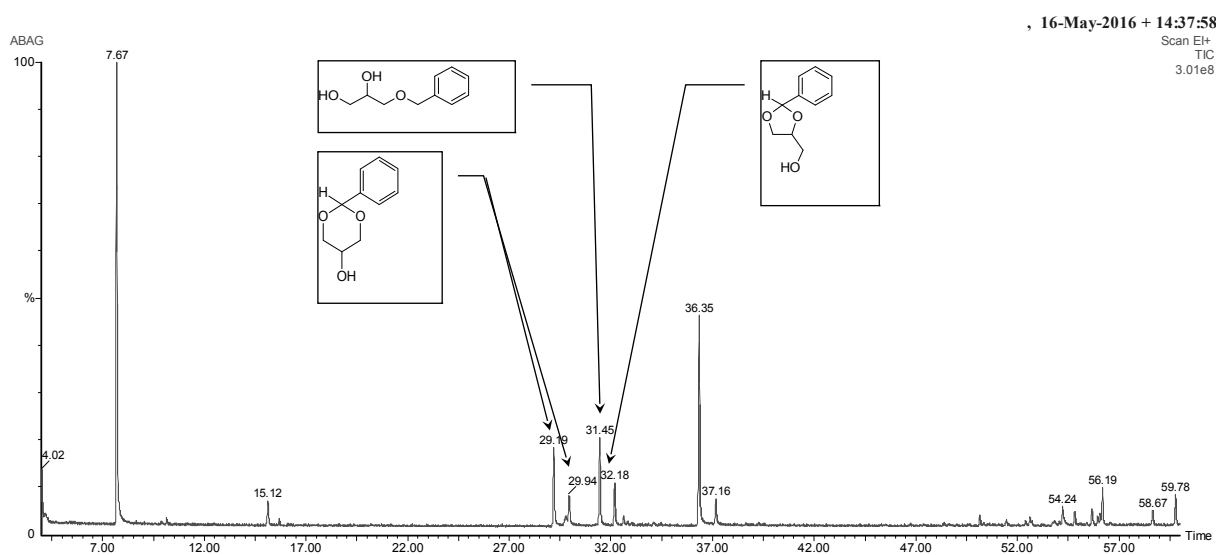
O procedimento de síntese padrão (p.75) forneceu um líquido colorido amarelo escuro e denso. A análise por CG-EM (**Figura 75**, p.135) do material revelou a formação de vários produtos. Para a separação desses realizou-se a cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, tendo utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:9 (v/v). Separação adicional foi realizada pela cromatografia em coluna com sílica gel 60 impregnada com nitrato de prata valendo-se do mesmo procedimento de eluição. Foram obtidos, dessa forma, os acetais **41** e **42**. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 37** (p.135).

Tabela 37 – Condições de reação e elaboração de **S4 – R2**

Reação S4 – R2		Tempo de reação 8h / Temperatura 100°C
Reagentes	Glicerol (92,09 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,26 g/cm ³)	1,0 g / 10,8 mmol
	Benzaldeído (106,12 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,04 g/cm ³)	(0,55 g) / 5,2 mmol
	Catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (20% m/m)	104 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:9 (v/v)	1 mL CCD / 360 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	45 mL
	Massa obtida dos acetais	19 mg
	Conversão	59%
	Seletividade	30%
	Rendimento	18%
Dados físico-químicos	Estado físico dos acetais	Líquido denso amarelo escuro
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

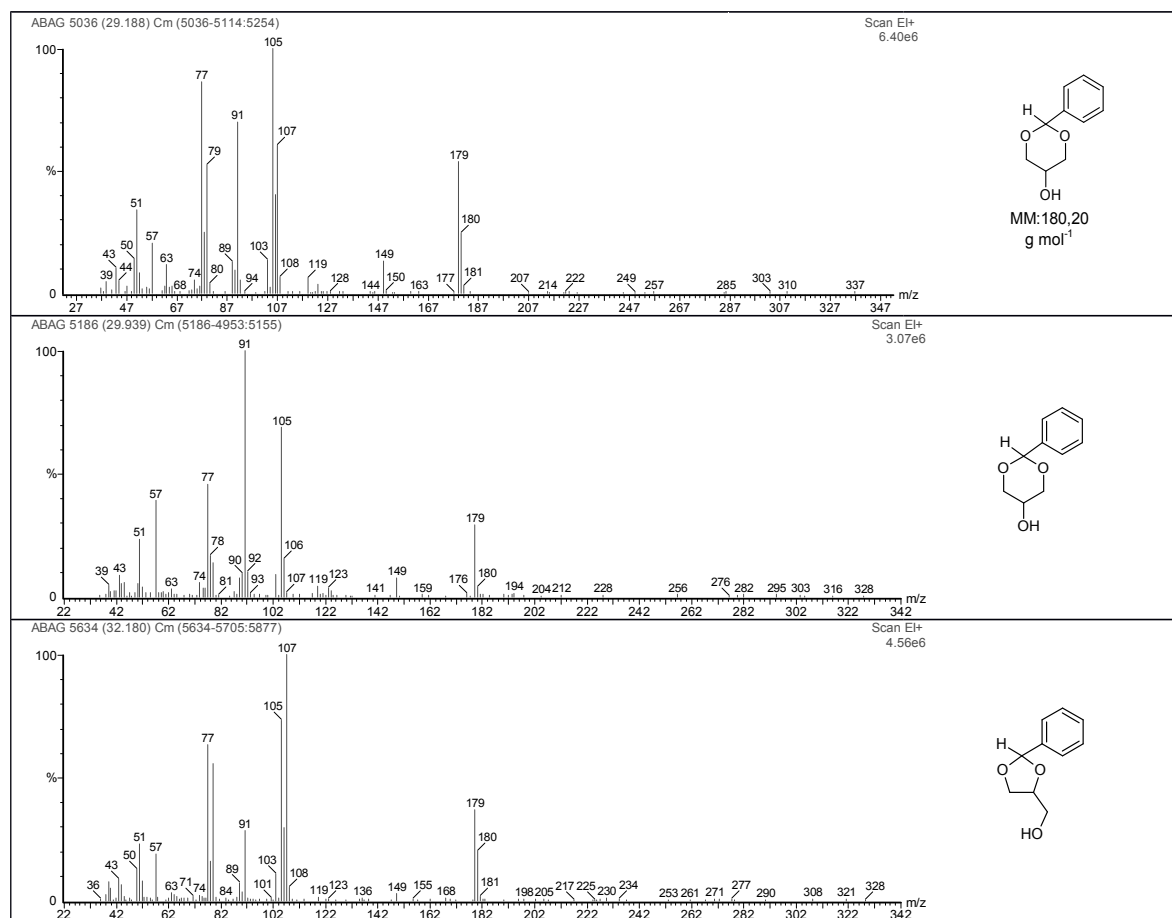
4.4.2.1 Identificação Estrutural

A mistura de produtos da reação foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (**Figura 75**). Foram identificados na amostra os acetais dioxolanos (**48**) com os respectivos tempos de retenção 36,35 min e 37,16 min além dos isômeros dioxanos os acetais (**49**) com o tempo de retenção: t_r de 29,19 minutos e 29,94 minutos. Demais produtos estão em fase de elucidação estrutural.

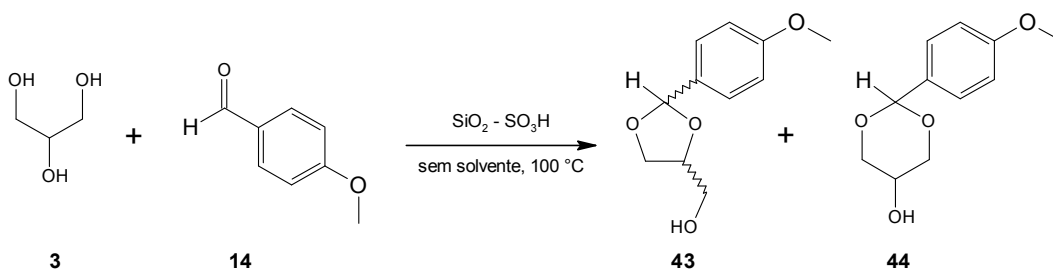
Figura 75 – Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (**S4 – R2**)

As análises dos espectros de massa (IE) (**Figura 76**, p.136) permitiram identificar os picos íons moleculares de todos os acetais formados. M^+ 180 e $[M-H]$ 179 m/z . Os íons fragmentários m/z 149, m/z 107 e 105 são comuns a todos os acetais dioxanos e dioxolanos.

Figura 76 - Espectros de massas (IE-EV) dos acetais **41** e **42**



4.4.3 (S4-R3) Obtenção do [2-(4-metoxifenil)-1,3-dioxolan-4-il]metanol (**43**) e do 2-(4-metoxifenil)-1,3-dioxan-5-ol (**44**).



O procedimento de síntese padrão (p. 76) forneceu um líquido marrom e denso que foi submetido a análise por CG-EM que permitiu verificar que a mistura de produtos obtida era formada majoritariamente pelos acetais desejados, ou seja, os dioxolanos (**43**) e dioxanos (**44**) (**Figura 77**, p.138). Apesar da baixa conversão e rendimento, a seletividade mostrou-se satisfatória. Para a separação dos produtos realizou-se a cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, utilizou-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano

1:6 (v/v). Separação adicional foi realizada pela cromatografia em coluna com sílica gel 60 impregnada com nitrato de prata, cuja eluição foi realizada com a mistura binária acetato de etila e hexano 1:9 (v/v). Foram obtidos, dessa forma, os acetais (**43** e **44**). Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 38**.

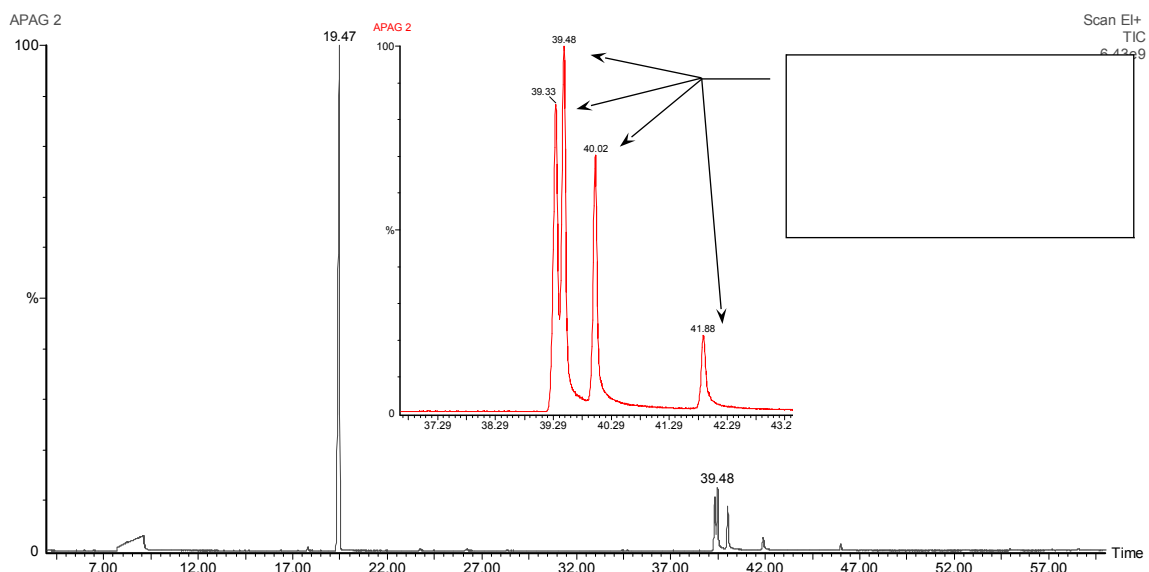
Tabela 38 – Condições de reação e elaboração de **S4 – R3**

Reação S4 – R3		Tempo de reação 8h / Temperatura 100°C
Reagentes	Glicerol (92,09 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,26 g/cm ³)	1,0 g / 10,8 mmol
	<i>p</i> -Anisaldeído (106,12 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,04 g/cm ³)	(0,55 g) / 5,2 mmol
	Catalisador SiO ₂ -SO ₃ H (20% m/m)	104 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:6 (v/v)	1 mL CCD / 180 mL CC <i>Flash</i>
	Eluente acetato de etila e hexano 1:9 (v/v)	240 mL CC
	Éter dietílico	30 mL
	Massa obtida dos acetais	30 mg
	Conversão	31%
	Seletividade	72%
	Rendimento	18%
Dados físico-químicos	Estado físico dos acetais	Líquido denso laranja escuro
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

4.4.3.1 Identificação Estrutural

Podem-se observar no cromatograma (**Figura 77**, p.138) quatro picos de retenção: t_r de 39,33 min, t_r de 39,48 min, t_r de 40,02 min e t_r de 41,88 minutos referente aos acetais *cis* e *trans* estereoisoméricos. A reação não apresentou um bom percentual de conversão, pois foi recuperado grande quantidade do anisaldeído (t_r de 19,47), no entanto, a reação mostrou-se com um bom percentual de seletividade pois dos produtos formados (acima de 90%) eram compostos dos acetais desejados. Os quatro tempos de retenção: t_r 39,33 min, t_r 39,48 min, t_r 40,02 min e t_r 41,87 min foram atribuídos aos acetais dioxanos e dioxolanos (**42** e **44**).

Figura 77 – Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização proveniente da série (S4 – R3)



Os isômeros *cis* e *trans* apresentaram picos de íons fragmentários semelhantes, apenas o produto com o t_r em 41,87 min possui o pico íon base (m/z 40) diferente dos demais que, por sua vez, possuem em (m/z 135). Para todos os acetais não foi possível a detecção do pico íon molecular, sendo comuns a todos, os picos m/z 209 $[M-1]^+$ formados pela expulsão de H radicalar ligado ao átomo de carbono (O-C-O) – fragmentação α - que resulta no íon acílio estável (m/z 135) (**Figura 78**, p. 139). A **Tabela 39** resume a abundância relativa de alguns picos íons fragmentários.

Tabela 39 - Abundância relativa de alguns picos íons fragmentários do acetais em S4-R3

Tempo de retenção (t_r)	m/z				
	209	179	135	77	40
	Abundância relativa				
39,33	16	17	100	78	<2
39,48	9	5	100	53	<2
40,02	12	10	100	38	<2
41,87	6	<2	82	35	100

Fonte: O autor

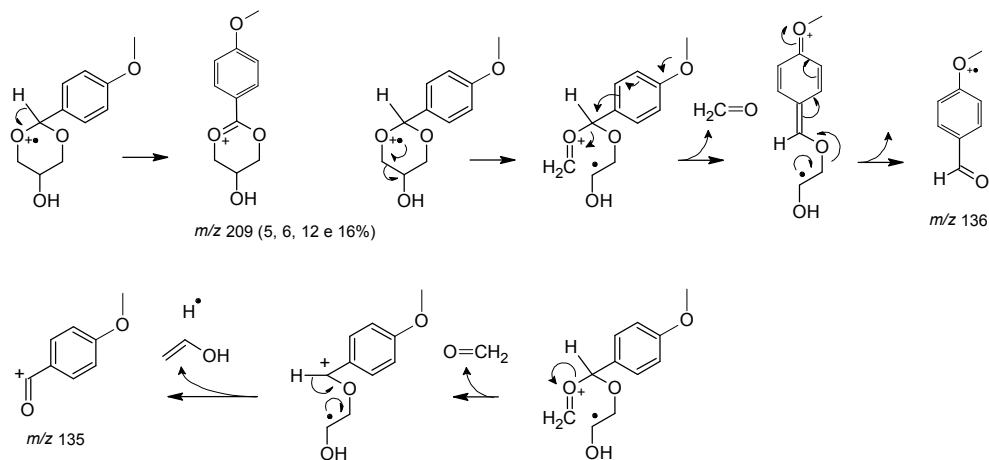
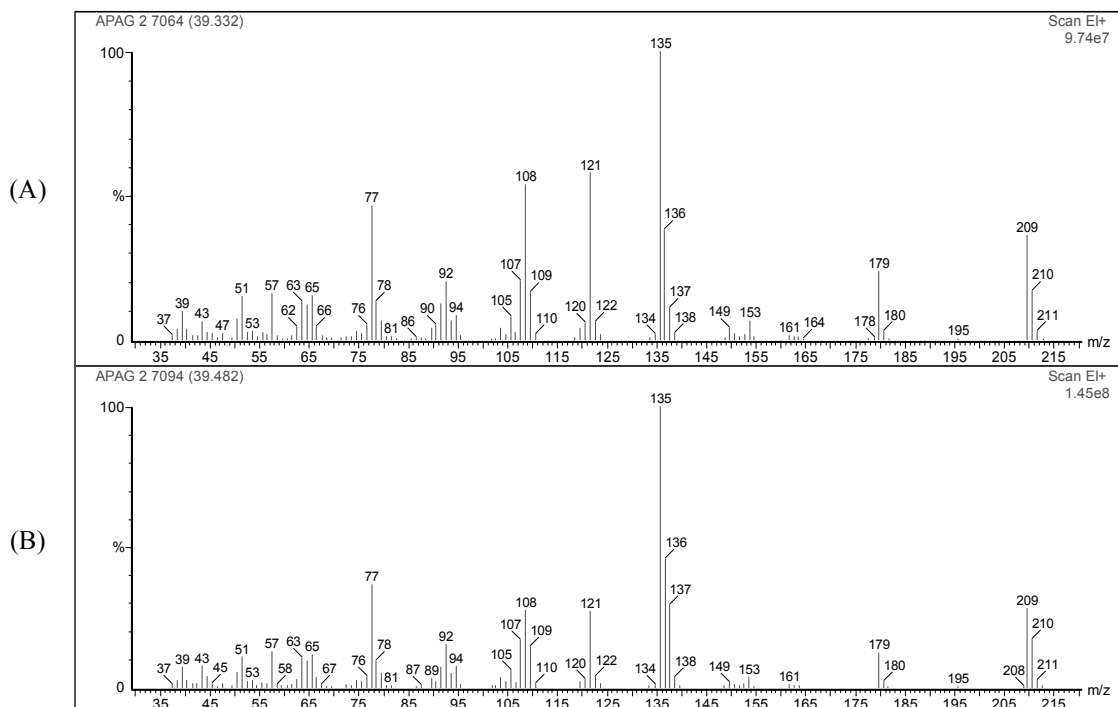
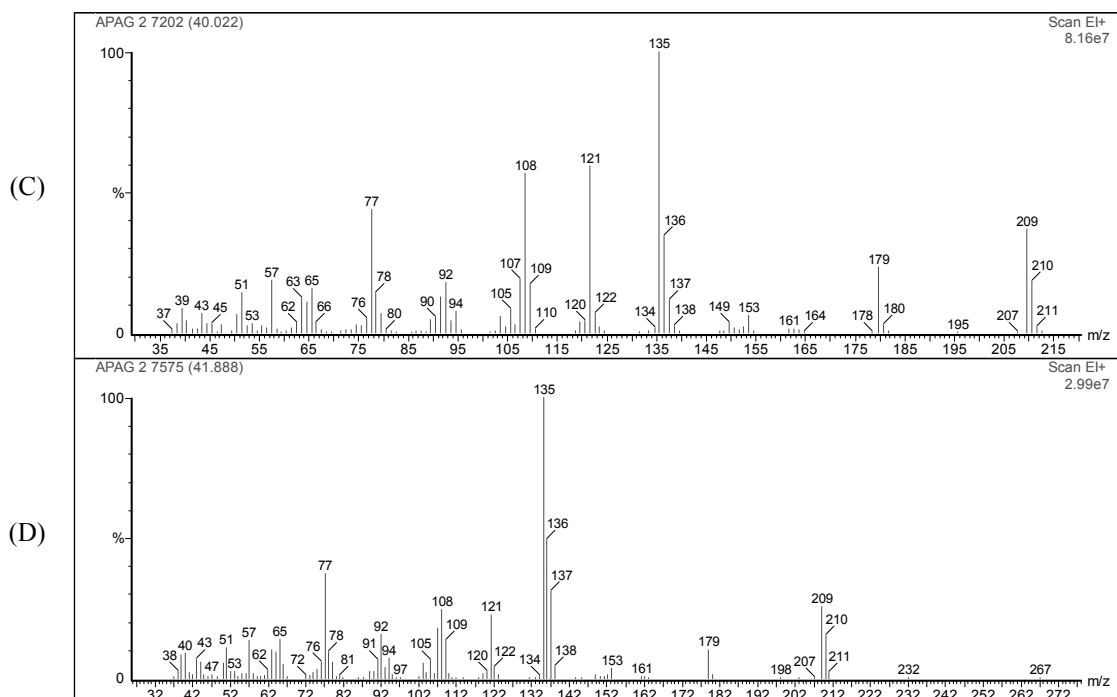
Figura 78 – Proposta do mecanismo de fragmentação dos acetais dioxanos (43)

Figura 79 - Espectros de massas (IE, 70 eV) dos acetais estereoisoméricos formados na reação de acetalização do glicerol (3) com o anisaldeído (14) provenientes da série (S4-R3). (A) $t_r = 39,33$ min, (B) $t_r = 39,48$ min, (C) $t_r = 40,02$ e (D) $t_r = 41,88$ min.





Na reação de tentativa de obtenção dos acetais **45** e **46** da série **S4 – R4** o rendimento foi muito baixo, inferior a 3%.

As sínteses dos acetais *via* catálise heterogênea com $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ foram satisfatórias, do ponto de vista da conversão principalmente. No entanto, os rendimentos foram insatisfatórios para as cetonas aromáticas e para aldeídos aromáticos contendo grupos eletroativadores $-\text{OCH}_3$ e $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Provavelmente, a natureza polar do catalisador dificulta o escoamento destas cetonas pela estrutura mesoporosa. A característica estrutural de alta polaridade do catalisador, no entanto, não é suficiente para explicar a baixa reatividade das cetonas aromáticas, nesse caso, o impedimento estérico e a inerente baixa reatividade relativa (efeitos eletrônicos) da acetofenona, benzofenona, além dos aldeídos anteriormente citados devem contribuir para os baixos rendimentos.

Há, portanto, questões a considerar como, por exemplo, o malogro na tentativa de obtenção de acetalização do glicerol com a benzofenona (**S3 – R7**) sendo que, no entanto, na adição do triol (TMOP) (**S1 – R7**), mesmo com baixo rendimento, obteve-se o acetal com a benzofenona. Glicerol e TMOP possuem três grupamentos hidroxila e por esta razão têm alta afinidade com o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$. Apenas o TMOP foi capaz de formar acetais com a benzofenona. Observando a estrutura do triol verifica-se que há um grupamento etila que (teoricamente) resultaria em uma menor interação com o catalisador, rendendo-lhe maior

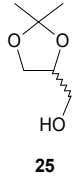

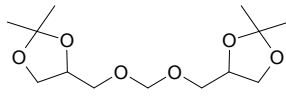

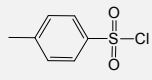
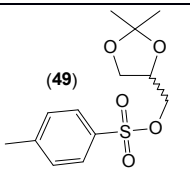
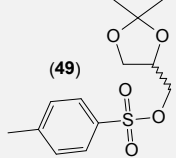
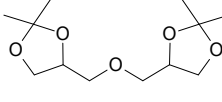
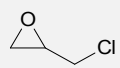
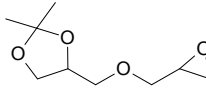
mobilidade pelos poros, aumentando sua probabilidade de colisões efetivas com a benzofenona quando comparada ao glicerol.

As análises de (TGA) realizadas, mesmo que incipientes, indicam que há uma grande possibilidade de o glicerol reter-se nos poros do catalisador em função de uma forte interação com os grupos $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (ambos polares), resultando em perda de conversão e rendimento. Uma vez estagnado nos poros o glicerol não colide com as moléculas de cetonas aromáticas, que encontram dificuldade de adentrarem a estrutura do catalisador. Na superfície do catalisador, no entanto, a acetofenona, em maior concentração, (excetuando benzofenona que não possui $\text{H}\alpha$) sofre autocondensação mediada pelo mesmo grupo ácido do catalisador.

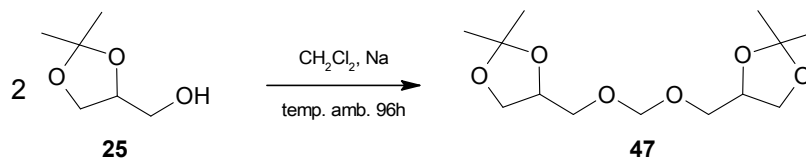
Os aldeídos aromáticos experimentam os mesmos fatos descritos para as cetonas aromáticas, mas em uma menor magnitude. Os aldeídos são mais reativos que as cetonas (efeito eletrônico e efeito estérico) por esta razão obteve-se acetais de aldeídos aromáticos, mesmo com baixos rendimentos.

4.5 Série de síntese S5 - Derivados do solketal bis,bis(dioxolano) **47** e bis(dioxolano) **48**. Síntese do tosilato de solketila (**49**)

Tabela 40 – Série de sínteses **S5** [síntese dos *bis*(dioxolanos)]

Reação	Nucleófilo	Substrato eletrofílico	<i>Bis</i> -dioxolanos
R1	 25	 Diclorometano	 47
R2		 Formaldeído	
R3		 Cloreto de <i>p</i> -toluenossulfonila	 (49)
R4		 (49)	 48
R5		 Epicloridrina	 50

4.5.1 (S5-R1) – Síntese do 4,4'-[metanodiilbis(oxometanodiil)]bis(2,2-dimetil-1,3-dioxolano) **47** via condensação com diclorometano



O procedimento de síntese (p. 76) forneceu um líquido obtido após a extração era formado pelo produto esperado, incluindo uma pequena quantidade do solketal que não reagiu, conforme verificado pela CG-EM (**Figura 80-A**, p.142). Para a separação dos produtos realizou-se uma cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:6 (v/v). Foram obtidos, dessa forma, o bis,bis(dioxolano) **47**; FM: C₁₃H₂₄O₆ / M: 276,326 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 41**.

Tabela 41 – Condições de reação e elaboração de S5 – R1

Reação S5 – R1		Tempo de reação 96h / Temperatura ambiente
Reagentes	Soketal (132,16 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,06 g/cm ³)	0,63 mL / 10,8 mmol
	Diclorometano (120,14 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,32 g/cm ³)	excesso
	Sódio metálico (2,2 a 3,6 mol equivalente/solketal)	40 a 65 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:5 (v/v)	1 mL CCD / 200 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	45 mL
	Massa obtida do bis,bis(dioxolano) (57)	36 mg
	Conversão	90%
	Seletividade	94%
	Rendimento	89%
Dados físico-químicos	Estado físico do acetal	Líquido incolor
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

4.5.1.1 Identificação estrutural

O espectro de massas EM-IE (**Figura 80** p.142) não apresentou o pico íon molecular M⁺, no entanto, os picos íons fragmentários [M-CH₃]⁺ em m/z 261 (6%), m/z 43 (86%) e o pico íon base em m/z 101 foram identificados e estão compatíveis com a estrutura proposta para o acetal **47** (**Figura 81**, p. 142). Na **Figura 82** (p.143) foi proposto o mecanismo de fragmentação.

Figura 80 – Perfil cromatográfico (CG-EM) do bis,bis(dioxolano) **57** (t_r 35,35 min) a partir do bruto da reação da série **S5 - R1** após elaboração, interpretado; A (2,2 mol equivalentes de sódio metálico, 4 dias de reação) e B (3,6 mol equivalente de sódio metálico três dias de reação)

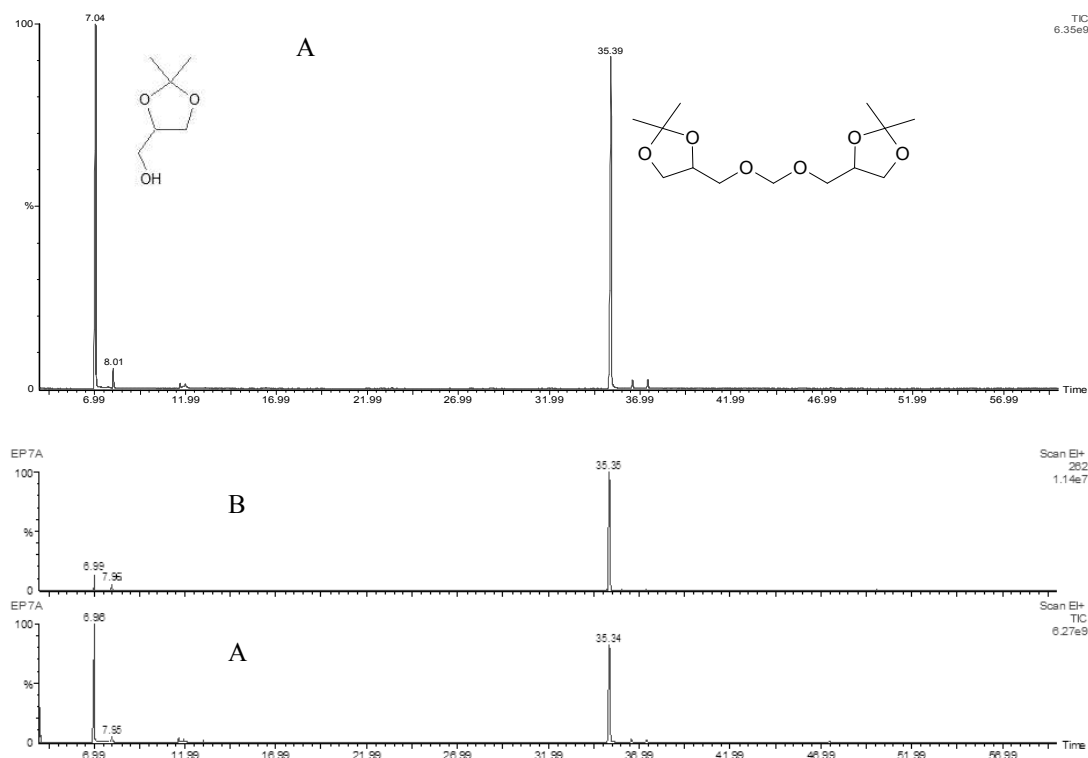


Figura 81 – Espectro de massas (IE) do bis,bis(dioxolano) **47** com o t_r de 35,35 min

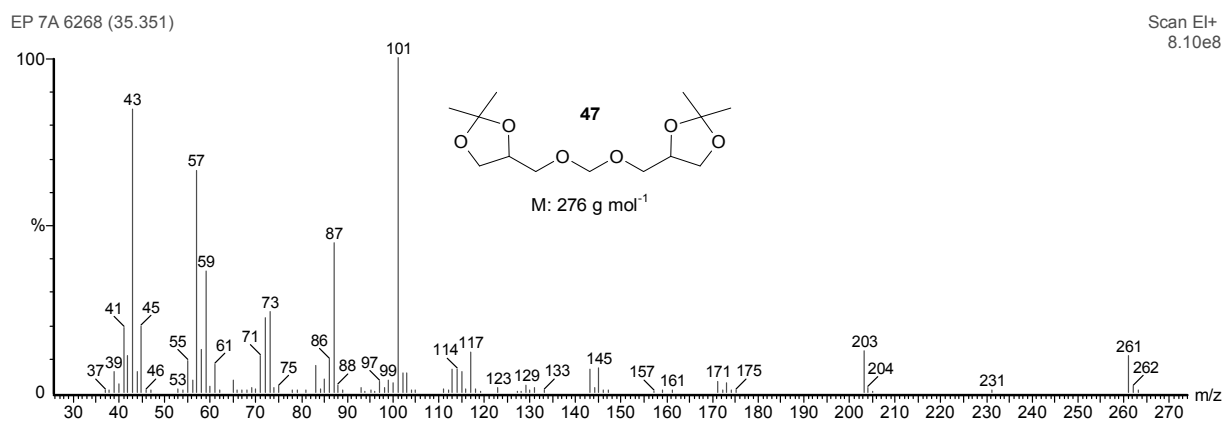
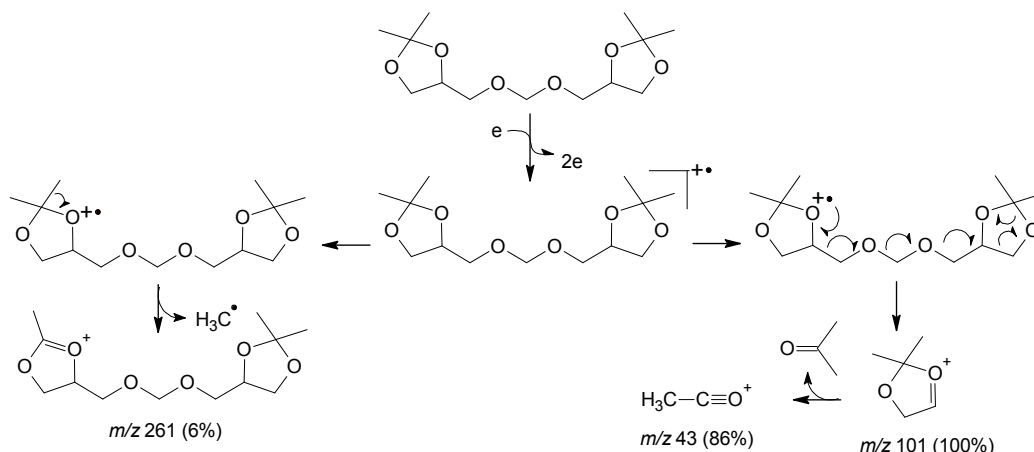
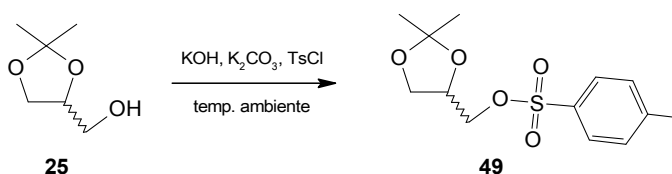


Figura 82 - Esquema de proposta do mecanismo de fragmentação do bis,bis(dioxolano) (**47**) no EM-IE (70 eV)



A síntese do bis,bis(dioxolano) **47**, da série **S5-R2** (com formaldeído) apresentou baixo rendimento. A utilização do formaldeído em solução aquosa (45%) mostrou-se ineficaz para a formação do acetal **47**. Uma quantidade significativa de glicerol foi observada. O meio ácido, na presença de água, promoveu a hidrólise do solketal (**25**) mediante abertura do anel acetálico. Diante do exposto, abandonou-se esta proposta de síntese, concentrando esforço na obtenção do produto **48** pela reação com o tosilato de solketila (**49**).

4.5.2 **S5-R3** Síntese do tosilato de solketila ou (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil-4-metilbenzenos-sulfonato (**49**) Adaptado de KAZEMI e colaboradores (2007).



O procedimento de síntese (p. 76) produziu um líquido amarelo pálido que era formado pelo produto tosilado (**49**), incluindo uma pequena quantidade do solketal que não reagiu, conforme verificado por CG-EM (**Figura 83**, p.145). Para a separação dos produtos realizou-se uma cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, tendo como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:9 (v/v). Foram obtidos, dessa forma, o tosilato de solketila **49**; FM: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ / M : 286,34 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 42** (p.145).

Tabela 42 – Condições de reação e elaboração de **S5-R3**

Reação S5 – R3

Tempo de reação 10 min / Temperatura ambiente

Reagentes	Soketal ($132,16 \text{ g mol}^{-1}$; $d^{20}= 1,06 \text{ g/cm}^3$)	0,63 mL / 10,8 mmol
	Cloreto de tosila ($120,14 \text{ g mol}^{-1}$; $d^{20}= 1,32 \text{ g/cm}^3$)	excesso
	KOH (2,2 a 3,6 mol equivalente / soketal)	40 a 65 mg
	K_2CO_3	
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:5 (v/v)	1 mL CCD / 100 mL CC <i>Flash</i>
	Éter dietílico	30 mL
	Álcool isopropílico	4 mL
	Massa obtida do tosilato (49)	36 mg
	Conversão	68%
	Seletividade	94%
	Rendimento	62%
Dados físico-químicos	Estado físico do acetal	Líquido amarelo pálido
	Ponto de ebulição	Não foi determinado

4.5.2.1 Identificação estrutural

O espectro de massas IE-70 eV para o produto tosilado (**49**) com o t_r de 47,53 min (**Figura 84**; p.146) não apresentou o pico íon molecular M^+ 286 g/mol, no entanto, os picos íons fragmentários $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ em m/z 271 (6%) , m/z 43 (86%) e o pico íon base em m/z 101 foram identificados e estão compatíveis com a estrutura proposta para o tosilato de solketila **S5 – R3 (56)**. Na **Figura 85** (p.146) foi proposto o mecanismo de fragmentação do produto tosilado com t_r de 47,53 min.

Figura 83 – Cromatograma (CG/MS) do tosilato de solketila (**56**) t_r 47,53 min a partir do bruto da reação (**S5 – R3**)

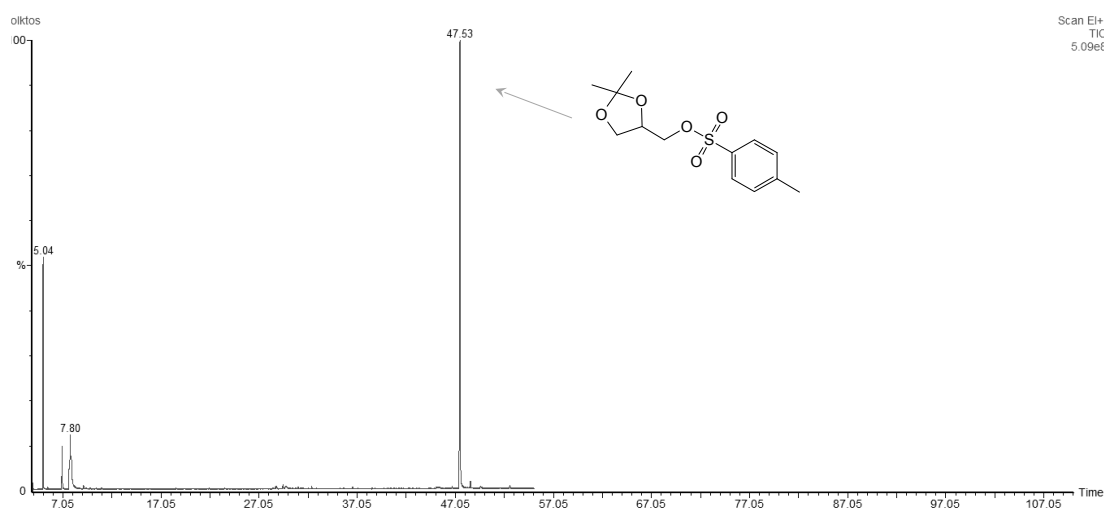


Figura 84 – Espectro de massas do tosilato de solketila (**56**) (IE) 70 eV

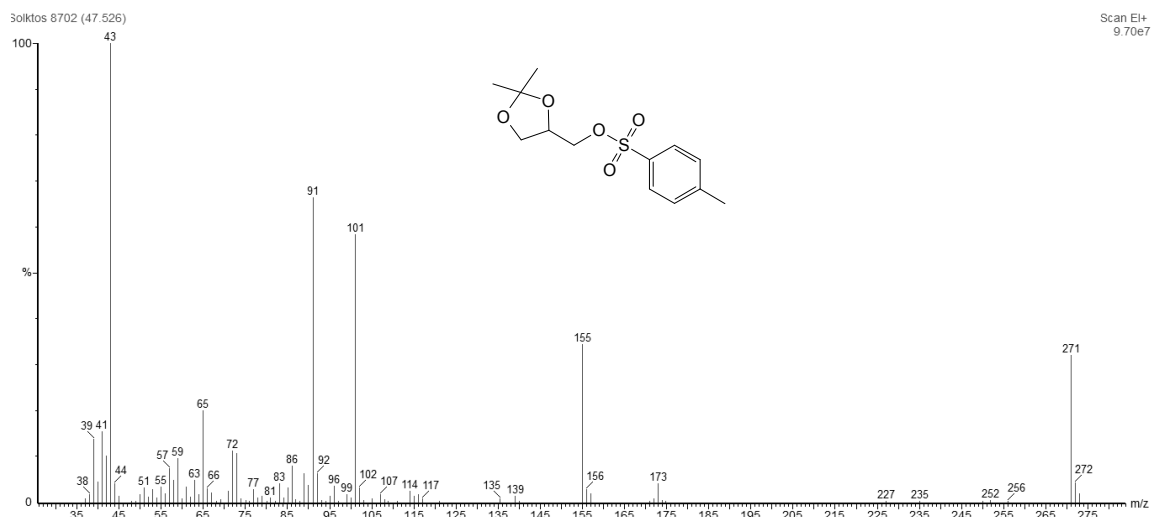
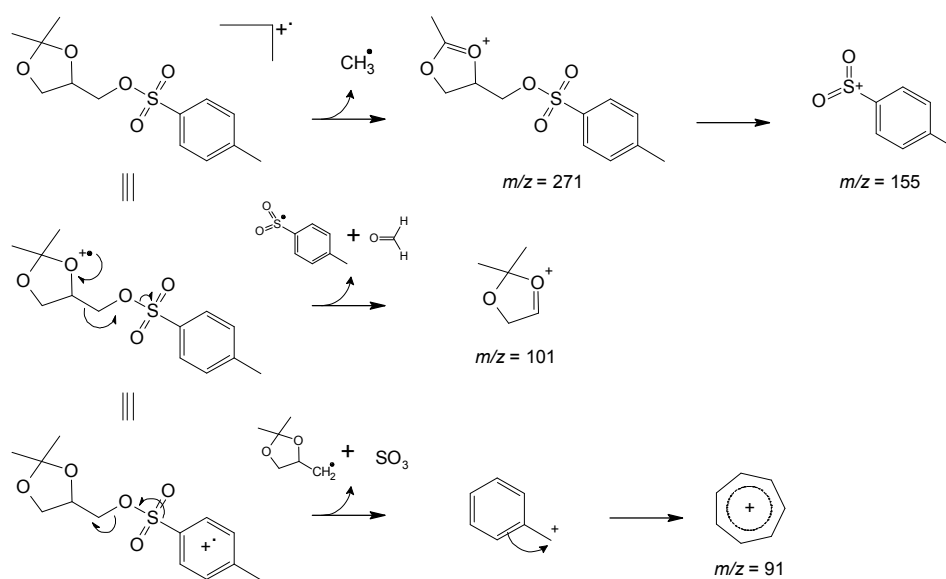
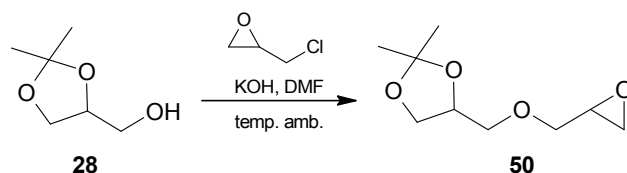


Figura 85 - Esquema de proposta do mecanismo de fragmentação do tosilato de solketila (**56**) no EM-IE (70 eV)



4.5.3 (S5-R5) – Síntese do 4,4'-[metanodiilbis(oxometanodiil)]bis(2,2-dimetil-1,3-dioxolano) **57** via condensação com diclorometano (Tabela x, p. y).



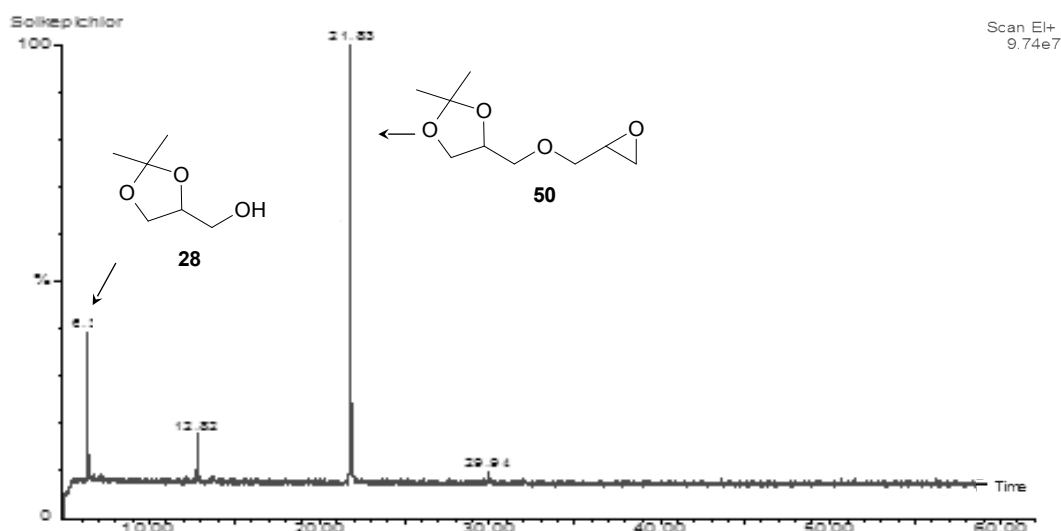
O líquido obtido após extração era formado pelo epóxi(dioxolano) (**50**), incluindo uma quantidade apreciável do solketal (28%) que não reagiu, conforme verificado pela CG-EM (**Figura 86**). Para a separação dos produtos realizou-se rápida cromatografia em coluna *Flash*, sendo a eluição isocrática, tendo como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:6 (v/v). Foram obtidos, dessa forma, o epóxi(dioxolano) **50**; FM: C₉H₁₆O₄ / M: 188,21 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 43**.

Tabela 43 – Condições de reação e elaboração de S5 – R5.

Reação S5 – R5	Tempo de reação 96h / Temperatura ambiente	
Reagentes	Solketal (132,16 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,06 g/cm ³)	1,32 g / 0,01 mol
	Epichloridrina (92,52 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,32 g/cm ³)	excesso
	KOH (1,5 mol equivalentes / solketal)	0,84 g
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:5 (v/v)	1 mL CCD / 600 mL CC <i>Flash</i>

4.5.3.1 Identificação estrutural

Figura 86 - Cromatograma de CG-EM do bruto da reação de acetalização (S5-R5).



O espectro de massas IE-70 eV para o produto epóxi(dioxolano) (**50**) com o t_r de 21,53 min (**Figura 87**) apresentou o pico íon molecular M^+ 188 g/mol, os picos íons fragmentários $[M-CH_3]^+$ em m/z 173 (19%) , m/z 101 (40%) e o pico íon base em m/z 43 foram identificados e estão compatíveis com a estrutura proposta para o produto (**50**).

Na **Figura 88** foi proposto o mecanismo de fragmentação do epóxi(dioxolano) com t_r de 21,53 min.

Figura 87 – Cromatograma (CG/MS) do epóxi(dioxolano) (**50**) t_r 21,53 min a partir do bruto da reação

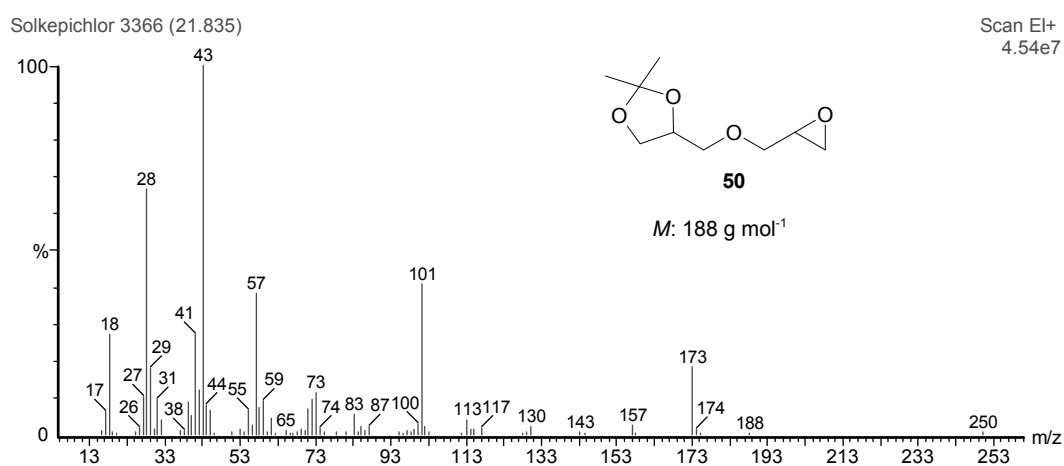
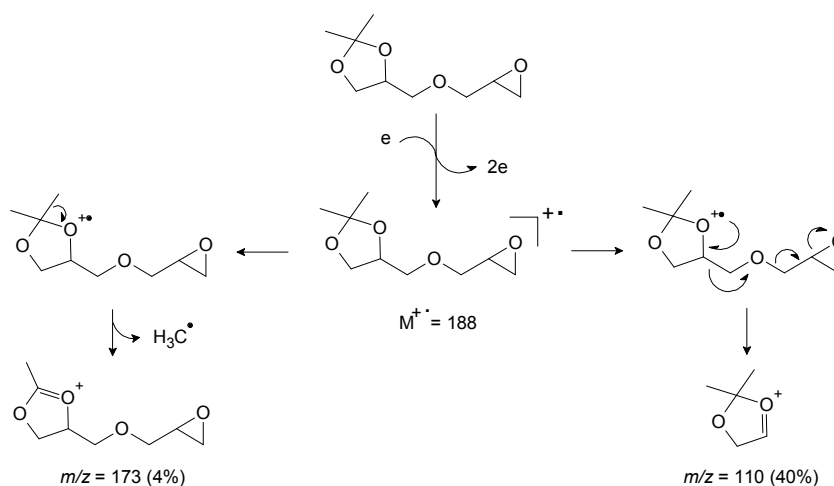
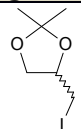
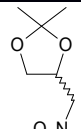



Figura 88 - Proposta de mecanismo de fragmentação do epóxi(dioxolano) (**50**)

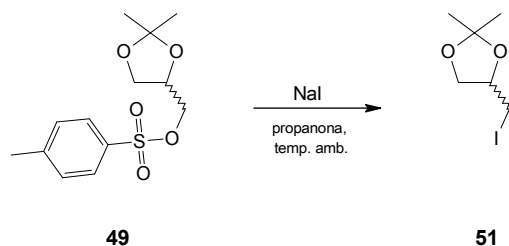


4.6 Série de síntese S6 - Derivados nitrogenados a partir do solketal (**25**) *via* seus respectivos derivados tosilato (**49**) e iodeto (**51**)

Tabela 44 – Série de síntese S6 (nitritos de solketila **60**)

Reação	Condições	Derivado nitrogenado
R1	NaI + tosilato de solketila (49) em THF	 51
R2	NaNO ₂ + tosilato de solketila (49) em acetona	 52
R3	NaNO ₂ + iodeto de solketila (51) em acetona	 52

4.6.1 (S6-R1) Síntese do iodeto de solketila ou 2-(iodometil)-1,4-dioxaspiro[4.5]decano (**51**).



Após extração obteve-se um líquido que era formado pelo produto esperado o iodeto de solketila, incluindo uma pequena quantidade do tosilato de solketila que não reagiu, conforme verificado por CG-EM (**Figura 89**, p.149). Para a separação dos produtos realizou-se uma CCD preparativa Tipo B, sendo a eluição isocrática, utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:6 (v/v). Foram obtidos, dessa forma, o iodeto de solketila **51**; FM: C₁₃H₂₄O₆ / *M*: 276,326 g.mol⁻¹. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 45**.

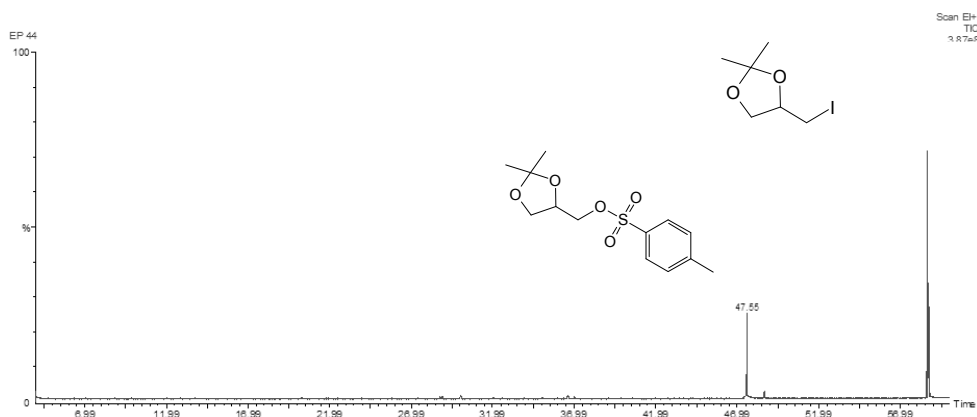
Tabela 45 – Condições de reação e elaboração de S6 – R1

Reação S6 – R1		Tempo de reação 36h / Temperatura ambiente
Reagentes	Soketal (132,16 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,06 g/cm ³)	0,63 mL / 10,8 mmol
	Iodeto de sódio (120,14 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,03 g/cm ³)	(0,54 g) / 5,2 mmol
	Propanona	104 mg
Eluentes e solventes	Eluente acetato de etila e hexano 1:9 (v/v)	1 mL CCD
	Éter dietílico	45 mL
	Massa obtida do iodeto	36 mg
	Conversão	90%
	Seletividade	82%
	Rendimento	78%

4.6.1.1 Identificação estrutural

No cromatograma (**Figura 89**) é possível verificar a formação do iodeto de solketila (**50**) com t_r de 58,71 min e ainda uma quantidade considerável de tosilato de solketila que não reagiu com t_r de 41,55 min.

Figura 89 – Perfil cromatográfico do iodeto de solketila (**51**) t_r 58,71 min a partir do bruto da reação (série 5 / reação 1) após elaboração interpretado



O espectro de massas IE-EM (**Figura 90**) não apresentou o pico íon molecular M^+ 242 g mol^{-1} . O pico íon fragmentário natural de clivagem α com m/z 127 apresentou AR de apenas 3%. No entanto, as fragmentações típicas de clivagem β e com m/z 85 (48%), e clivagem α referente ao íon fragmento $[M-\text{CH}_3]^+$ em m/z 227 (4%) estão compatíveis com a estrutura proposta para o iodeto de solketila (**Figura 91**, p.151).

Figura 90 – Espectro de massas do t_r de 58,71 min atribuído ao iodeto de solketila (**50**) (EM-IE 70 eV)

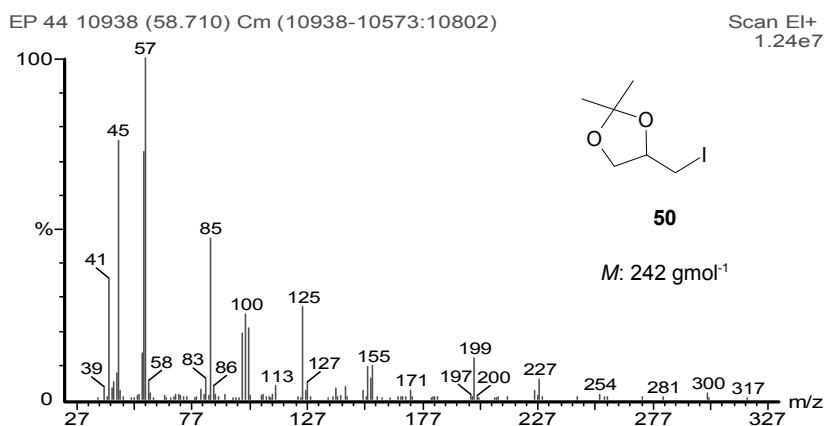
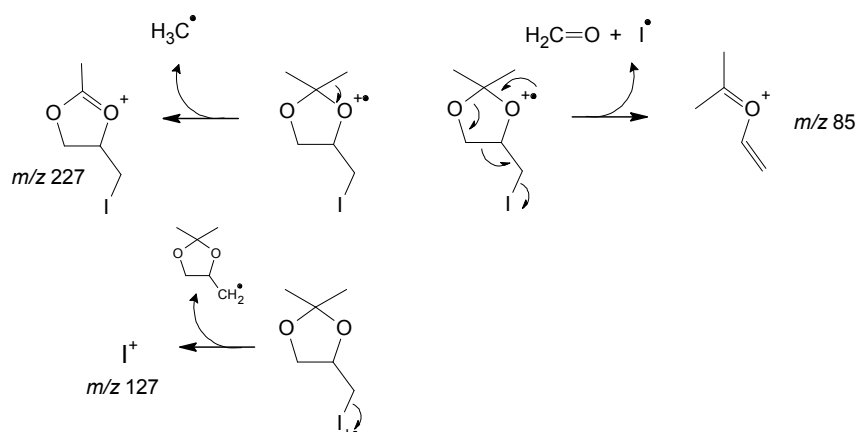
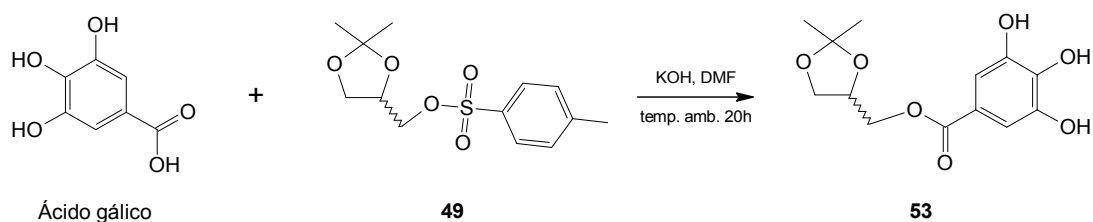


Figura 91 - Esquema de proposta do mecanismo de fragmentação do iodeto de solketila (**50**) no EM-IE (70 eV)



As tentativas de síntese da série **S6-R2** e **S6-R3** não resultaram na formação do nitrito de solketila esperado.

4.6.2 Síntese do galato de solketila ou (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil 3,4,5-trihidroxibenzoato (**53**).



O procedimento de síntese forneceu um líquido escuro após a extração e concentração da amostra com auxílio de um rotaevaporador. As análises por CG-EM permitiram verificar que o líquido era formado pelo éster (**53**), incluindo uma pequena quantidade de solketal (**25**) e do ácido gálico que não reagiram. Para a separação dos produtos realizou-se uma cromatografia preparativa (CCD), sendo a eluição isocrática, utilizando-se como eluente a mistura binária acetato de etila e hexano 1:3 (v/v). Foram obtidos, dessa forma, o galato de solketila **53**; FM: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$ / M : $284,26 \text{ g.mol}^{-1}$. Detalhes quantitativos e qualitativos estão sumariados na **Tabela 46** (p.152).

Tabela 46 – Condições de reação e elaboração do galato de solketila (**53**)

Reação S5 – R3		Tempo de reação 10 min / Temperatura ambiente
Reagentes	Ácido gálico (170,12 g mol ⁻¹)	0,63 mL / 10,8 mmol
	Cloreto de tosila (120,14 g mol ⁻¹ ; d ²⁰ = 1,32 g/cm ³)	1,2 eq. mol
	KOH	1,0 eq. mol
Eluentes e solventes	DMF	5 mL
	Eluente acetato de etila e hexano 1:3 (v/v)	1 mL CCD / 10 mL CCDP
	Éter dietílico	30 mL

4.6.2.1 Identificação estrutural

O espectro de massas IE-EM (**Figura 92**) apresentou o pico íon molecular M⁺ 284 mol/g (8%).

O pico íon fragmento em *m/z* 170 (77%) é devido ao rearranjo de McLafferty (GOTTILIEB, 1964; p.78 a 81), o estado de transição cíclico de seis membros favorece uma fragmentação β sincronizada com a migração de hidrogênio ligado ao carbono γ . O pico base em *m/z* 153 foi atribuído ao íon acílio fragmentário, formado pela quebra da ligação α em relação ao grupo carbonila. A eliminação de CO do pico em *m/z* 153 resulta no pico do íon *m/z* 126 (**Figura 93**, p.153).

Figura 92 – Espectro de massas do t_r de 47,52 min atribuído ao galato de solketila (**53**) (EM-IE 70 eV)

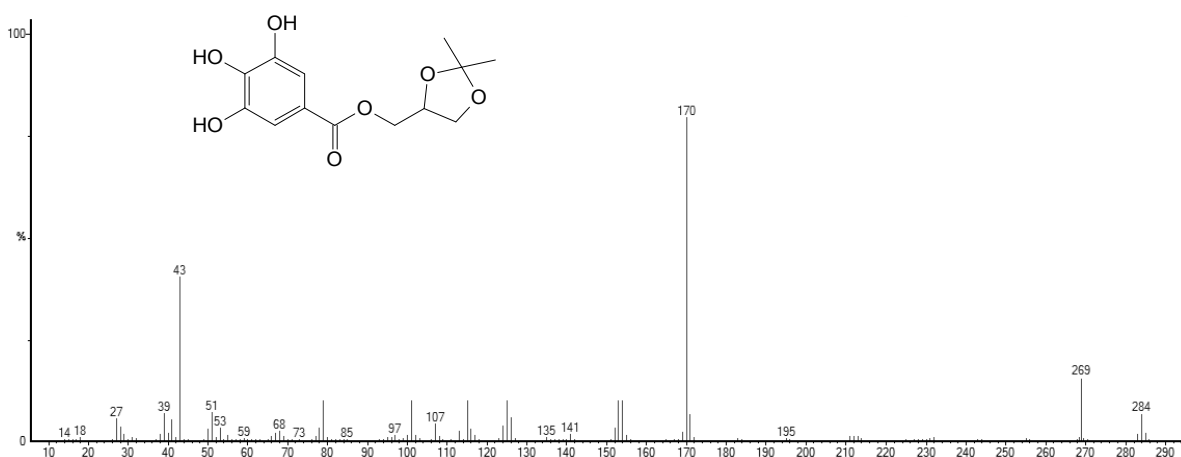
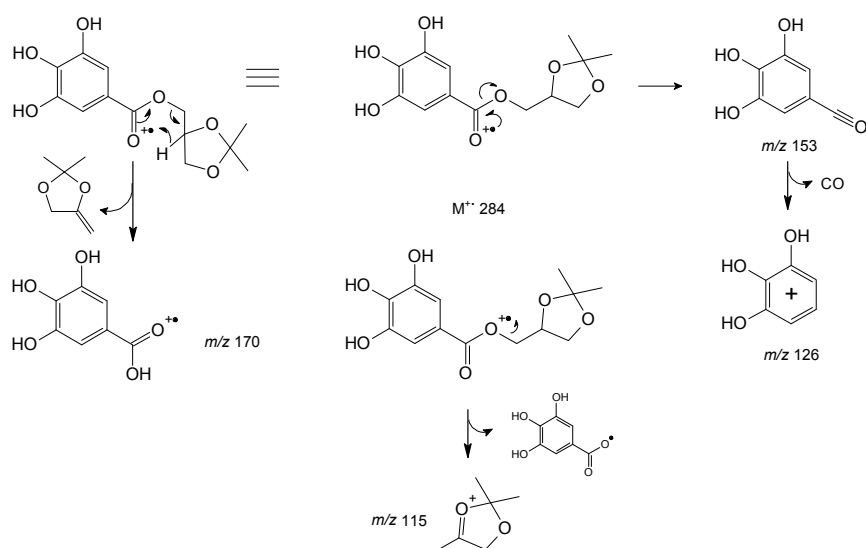


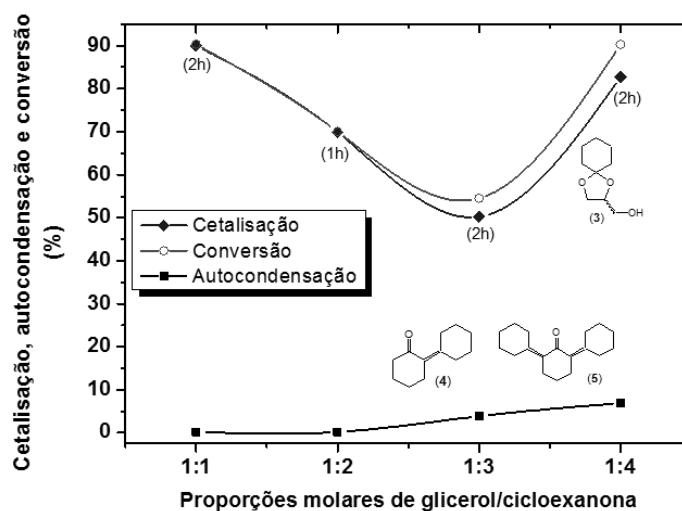
Figura 93 - Esquema de proposta do mecanismo de fragmentação do galato de solketila (**50**) no EM-IE (70 eV)



4.7 Estudo do tempo e das proporções molares nas reações de condensação da cicloexanona com glicerol catalisadas pela $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$.

Os resultados obtidos sugerem que na proporção molar 1:1 (2h) ocorre a máxima conversão dos reagentes no acetal cíclico desejado 1,4-dioxaspiro[4.5]dec-2-ilmetanol (**31**) com o mínimo de formação dos produtos de condensação aldólica, 1,1'-bi(cicloexiliden)-2-ona (**31a**) e 1,1':3',1''-ter(cicloexano)-1(1'),1''(3')-dien-2'-ona (**31b**) (**Figura 94**).

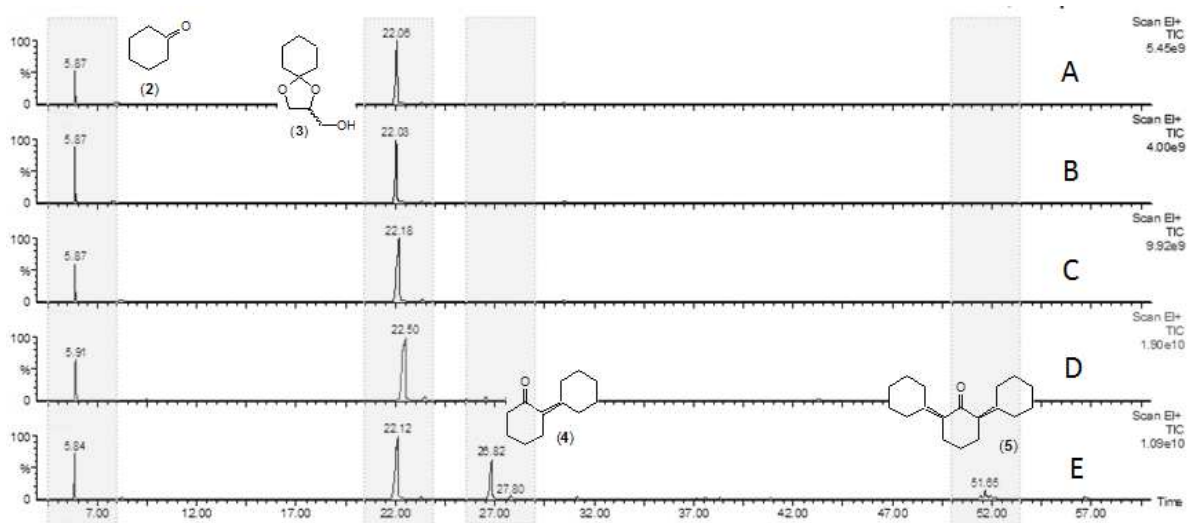
Figura 94 - Efeito da proporção molar na acetalização do glicerol com cicloexanona (80°C); o tempo ótimo está entre parênteses para as duas reações concorrentes nas diferentes proporções molares



Observou-se igualmente, que à medida que a proporção molar da ciclohexanona aumentava ocorria também aumento gradual dos produtos de autocondensação (**31a**) e (**31b**), mostrando, dessa forma, uma possível saturação nos poros do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, já repletos de acetais, que estariam bloqueando o escoamento da ciclohexanona pelos mesmos poros, impossibilitando a formação adicional do acetal (**31**). As moléculas de ciclohexanona, que não escoaram, estariam disponíveis para promover, portanto, a autocondensação, formando os produtos (**31a**) e (**31b**).

A comprovação da dependência do tempo de reação no equilíbrio entre acetal e produtos de condensação aldólica (autocondensação) foi igualmente verificada para todas as proporções molares. Para a proporção molar glicerol : ciclohexanona (1:1) (**Figura 95**), no entanto, ficou evidente a crescente formação de produtos de autocondensação com a progressão da reação.

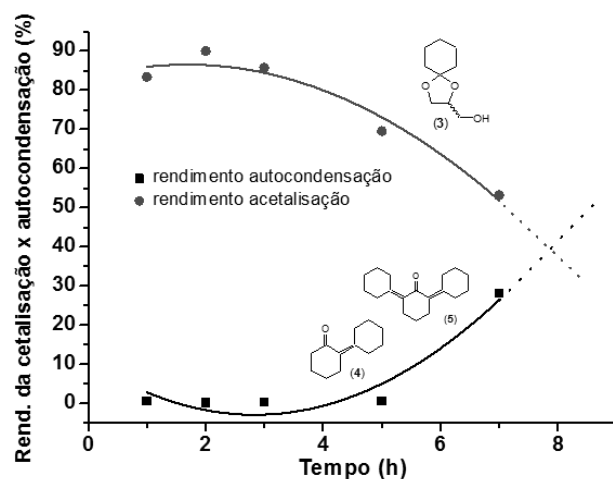
Figura 95 - Cromatogramas sobrepostos (CG/MS) mostrando o efeito da dependência do tempo de reação no equilíbrio entre cetel e produtos de autocondensação; A(1h), B(2h), C(3h), D(5h) e E(6h) na proporção molar de (1:1)



Os dados obtidos assim obtidos comprovaram que com o avanço do tempo de reação o rendimento da acetalização diminui e o rendimento da condensação aldólica aumenta. Mais uma vez pode-se especular a saturação dos poros do catalisador. Nos cromatogramas A, B e C, pode-se verificar a formação do acetal (**31**) com o t_r aproximado de 22 min e da ciclohexanona (**7**) com o t_r 5,8 min que não reagiu. Os produtos da condensação aldólica da ciclohexanona (**31a**) com o t_r aproximado de 27 min e (**31b**) com o t_r 51, 65 min (E) começam

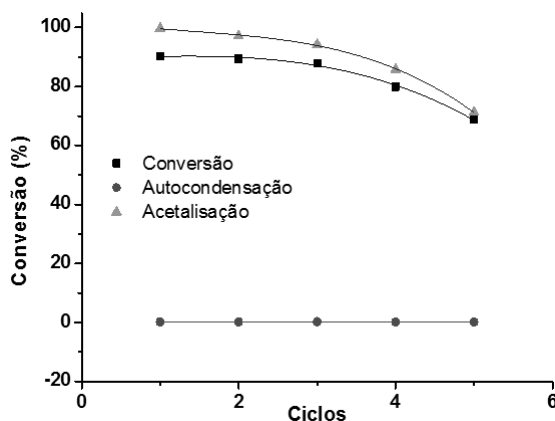
a se destacar após 5 horas de reação, sendo que 2 horas após são visualizadas quantidades consideráveis destas duas cetonas.

Figura 96 - Efeito do tempo de reação na acetalização do glicerol com cicloexanona (1:1) a 80 °C; o ponto de interseção das curvas polinomiais fornece o momento teórico onde ocorreria o equilíbrio entre o cetel (**31**) e os produtos de autocondensação (**31a**) e (**31b**)



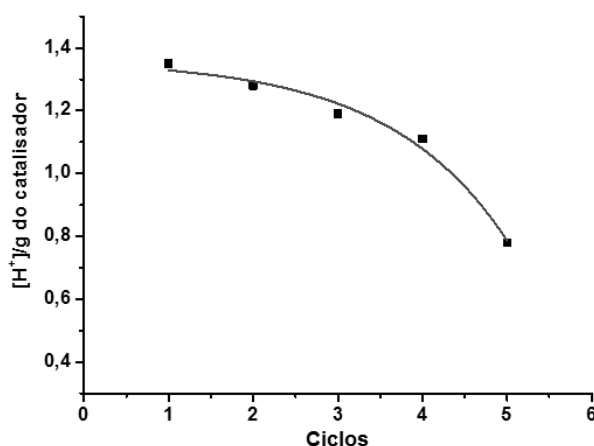
Testes de estabilidade do catalisador foram efetuados somente para a proporção molar glicerol/cicloexanona (1:1) com 2 horas de refluxo a 80 °C, ou seja, nas mesmas condições discutidas anteriormente. O catalisador foi reutilizado por cinco vezes com resultados satisfatórios. Observou-se, no entanto, decréscimo da conversão a partir do quarto ciclo (**Figura 97**), resultado semelhante sobre os rendimentos na acetalização e na condensação aldólica.

Figura 97 - Efeito dos ciclos de recuperação do catalisador na acetalização do glicerol com cicloexanona (1:1) a 80°C com 2h de reação



A recuperação do catalisador foi realizada mediante centrifugação da mistura ao final de cada ciclo, sendo em seguida lavada com éter dietílico e etanol (100 mg de catalisador; 4 x 25 mL de cada solvente), respectivamente, seco em pistola de secagem a vácuo e mantido em estufa (80°C). Amostras do catalisador foram submetidas à titulação potenciométrica ao final de cada processo de recuperação (**Figura 98**), observou-se a diminuição gradativa de $[H^+]/g$ do catalisador. A perda de atividade do catalisador está atrelada à perda de concentração hidrogeniônica.

Figura 98 - Avaliação da acidez do catalisador SiO_2-SO_3H medidas em $[H^+]/g$ via titulação potenciométrica em 5 ciclos de reutilização



A carbonila da cicloexanona foi convenientemente protegida pela acetalização com o glicerol, mediada pelo catalisador SiO_2-SO_3H . O catalisador comprovou sua eficácia na catálise e na retenção da água formada, produto secundário das duas reações concorrentes. Pelo exposto, obtiveram-se rendimentos acima de 90% (para a proporção molar 1:1) na acetalização, com apenas 2h de refluxo a 80 °C. A reação concorrente, condensação aldólica, só acontece em escala significativa quando os poros do catalisador estão saturados, ou seja, após 3 horas de refluxo. Depois deste período de reação o escoamento da cicloexanona, pelos poros do catalisador, está comprometido devido ao grande número de moléculas do acetal formado.

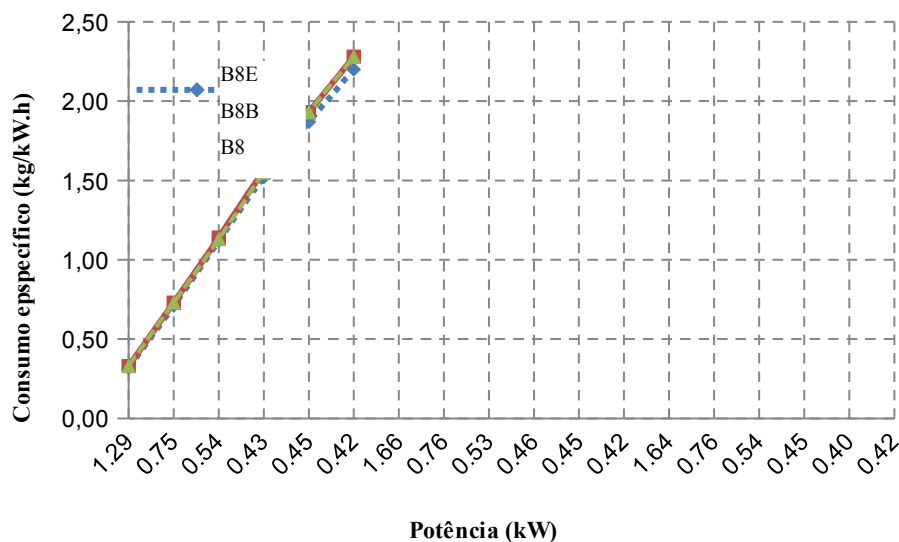
4.8 Ensaios de determinação do desempenho e das emissões dos combustíveis aditivados B8B e B8E

4.8.1 Análise do desempenho do motor (Consumo Específico)

Durante os ensaios não foram identificadas instabilidades no motor operando com os combustíveis aditivados. A **Figura 99** mostra o consumo específico do motor em função da carga. Como os ensaios foram realizados em rotação constante (mesmo com diferentes cargas aplicadas) a potência passiva, ou de atrito, não apresentou variações significativas, o que resultou na redução do consumo específico pelo motor pela variação da carga. Verificou-se uma tendência de redução do consumo específico do motor com aumento da carga para todas as misturas – para a simplificação das discussões foram atribuídas abreviações para as misturas testadas: para o óleo diesel comercial contendo 8% de biodiesel (padrão) foi abreviado como B8 e as misturas contendo os compostos bis,bis(dioxolano) (**47**) e epóxi(dioxolano) (**50**) receberam as abreviações B8B e B8E, respectivamente.

O consumo específico observado de todos os combustíveis testados foi muito próximo. Observou-se, no entanto, menor consumo relativo para a mistura B8E (**Figura 99**).

Figura 99 – Consumo específico de combustível do motor em função da carga aplicada



A diminuição obtida com a mistura B8E pode estar associada a uma pequena melhoria no processo de queima, que pode ser entendida como uma taxa ligeiramente maior de combustível oxidado durante a combustão. Entretanto, seria necessário o conhecimento do

poder calorífico do epóxi(dioxolano) (**50**) e do seu respectivo calor latente de vaporização para uma análise mais precisa.

Levando-se em consideração a pequena quantidade adicionada do componente ativo (0,1% v/v), na composição final da mistura B8E, avalia-se que o epóxi(dioxolano) (**50**) possui potencial como um aditivo promotor de índice de cetano. Dessa forma, análises adicionais, que elevariam o percentual dos aditivos até aquele preconizado pela ANP, de 0,5% (v/v), seriam necessárias para confirmação da suposta ação como aditivo promotor de desempenho.

4.8.2 Análise das emissões do motor (CO, CO₂ e NO)

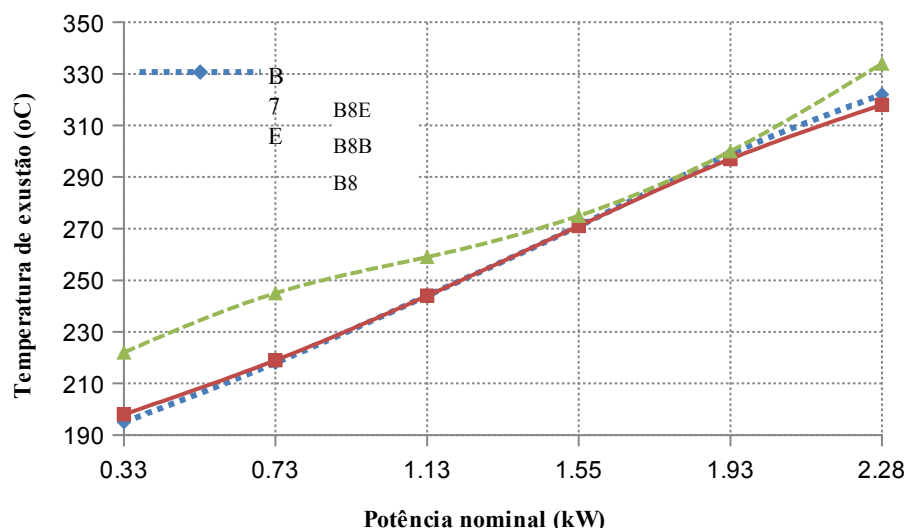
Durante o funcionamento do motor ocorre uma variação da qualidade da mistura ar/combustível que é admitida para a combustão. Sabe-se que o resultado de uma queima completa da mistura estequiométrica produz apenas CO₂, H₂O e N₂ (OLIVEIRA, 2015). Estes produtos correspondem a aproximadamente 98% dos gases exauridos pelo escapamento, sendo 1% referente aos gases O₂ e N₂, a diferença é atribuída aos gases considerados nocivos, destacando-se: CO, NO_x, HC (hidrocarbonetos) e SO_x.

A alta temperatura de combustão faz com que ocorra a dissociação das moléculas de oxigênio em átomos. Estas espécies reativas atacam as moléculas de nitrogênio no ambiente para a formação de NO e promovem também a oxidação de CO em CO₂. A taxa de conversão é proporcional à concentração de átomos de oxigênio (MCCORMICK *et al.*, 2001). Logo, o aumento de oxigênio na mistura, aliado a elevação da temperatura provoca o aumento de NO_x e CO₂.

Na medida em que se aumentou a carga aplicada no motor, houve um aumento da temperatura de exaustão (**Figura 100**, p.159). Este aumento mostrou-se como uma tendência em cargas mais altas para todas as misturas testadas (B8, B8B e B8E). A temperatura de exaustão é um indicativo da duração da combustão. Combustões mais longas acarretam em maiores temperaturas dos gases queimados no momento de abertura da válvula de exaustão (FERGUSON, 2015). Ainda na **Figura 100**, observa-se que os dados indicam que as misturas B8B e B8E possuem uma tendência de aumento da temperatura mais uniforme quando comparadas ao B8. As misturas aditivadas mostraram capacidade na diminuição da duração da combustão propiciando uma queima mais regular da mistura ar/combustível, o que pode resultar em um número de cetano maior quando comparado ao B8, ou seja, aumentaram a capacidade de auto-ignição da mistura (PIDOL, 2012). Isso resulta numa diminuição do atraso de ignição, que corresponde ao intervalo entre a injeção do combustível e o início da

combustão (KARABEKTAS, 2009). Dessa forma, a combustão da mistura se inicia e é finalizada em tempo adequado, em relação ao óleo diesel B8.

Figura 100 – Temperatura de exaustão do motor em função da carga aplicada



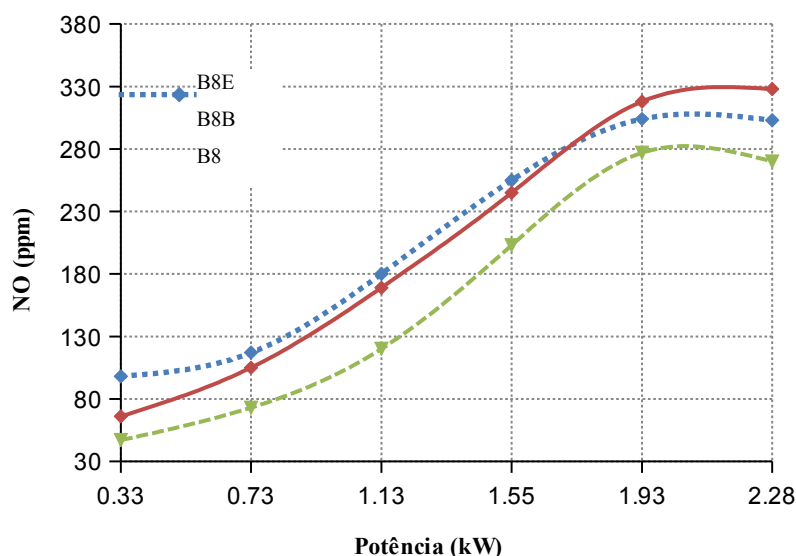
Os combustíveis aditivados B8B e B8E apresentaram combustão semelhante ao B8 na faixa de potência entre 1,55 e 1,93 kW. No tocante aos máximos, as misturas B8B e B8E reduziram a temperatura em 12 e 14 °C (cerca de 4%), respectivamente. Os dois resultados obtidos até o momento, apesar de modestos, consubstanciam uma melhoria na combustão para o motor testado, sugerindo uma provável ação na promoção do índice de cetano.

O atraso ou o adiantamento da combustão da mistura (ar/combustível) desencadeia uma série de alterações nas emissões gasosas. A permanência por um período maior para a combustão permite a formação de maiores concentrações de gases NO_x (RIBAS, 2001). A redução do número de cetano e o aumento de oxigênio na mistura provocam maior pico de pressão no cilindro, o que pode aumentar as emissões de NO (KAPILAN, MOHANAN e REDDY, 2008).

A **Figura 101** (p.160) mostra a concentração volumétrica das emissões de NO em função das cargas aplicadas no motor. O aumento da carga provoca maiores níveis de emissão de NO, devido às maiores temperaturas de combustão. Os combustíveis aditivados B8B e B8E aumentaram as emissões de NO, principalmente em cargas altas. Na carga mais alta a emissão de NO foi de 328 ppm (B8B), 303 ppm (B8E) e 270 ppm (B8), todos a 2,28 kW de potência. O B8B, em carga máxima, apresentou emissão de NO 18% superior ao B8 e 8%

maior que o B8E. Na carga mínima (0,33 kW) o aumento nas emissões de NO foram ainda maiores: B8B foi 33% maior que o B8E e 48% superior ao B8.

Figura 101 – Emissões de NO em função da carga aplicada



O aumento relativo nas emissões de NO, pela queima dos combustíveis aditivados B8B e B8E, pode estar associado à presença dos átomos de oxigênio em ambas as moléculas. São seis átomos de oxigênio na estrutura molecular do bis,bis(dioxolano) (**47**) e quatro átomos para o derivado epóxi(dioxolano) (**50**). Outra explicação possível poderia residir sobre a temperatura de combustão, sabe-se que a inclusão de etanol ao diesel B8 diminuiu a temperatura de combustão em função do alto calor latente de vaporização do etanol (OLIVEIRA *et al*, 2015). Pelo exposto, seria necessária a determinação dos respectivos calores de vaporização, de ambos os componentes ativos, para se concluir sobre a interferência da temperatura de combustão nas emissões de NO observadas nos combustíveis aditivados.

A **Figura 102** (p.161) mostra a concentração volumétrica das emissões de CO₂ em função das condições de ensaio do motor. Para todas as misturas houve um aumento da emissão de CO₂ com o aumento da carga. O gás carbônico (CO₂) é um dos produtos proveniente da combustão de hidrocarbonetos. O aumento de carga tende a aumentar a concentração de CO₂ nas emissões.

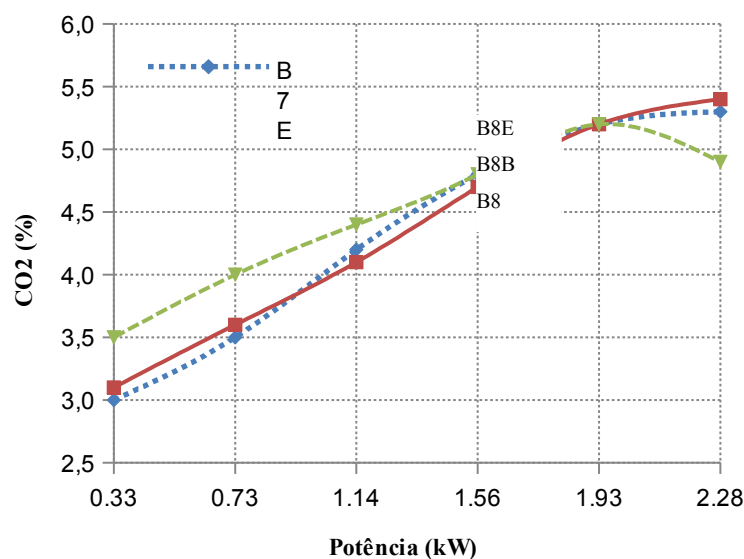


Figura 102 – Emissões de CO₂ em função da carga aplicada

Os combustíveis B8, B8B e B8E apresentaram emissões de CO₂ aproximadas nas cargas aplicadas de 1,14 a 1,56 kW. As misturas B8B e B8E apresentaram diminuição das emissões de CO₂, atingindo percentuais de redução de até 25%, em relação ao B8, na carga de 0,33 kW. A adição dos aditivos pode ter reduzido a concentração da relação C/H da mistura, podendo repercutir em redução da formação do CO₂ (PAUL, 2014).

A **Figura 103** (p.162 mostra a concentração volumétrica das emissões de CO em função das condições de ensaio do motor. Houve redução da emissão de CO com o aumento de carga. HEYWOOD (1988) explica que a formação de CO está ligada à qualidade de combustão e tende a ser maior com concentrações maiores de oxigênio. No entanto, os resultados estão contrariando aqueles obtidos descritos até o momento. A presença de maiores concentrações de CO₂ indica maior oxidação de CO, constatou-se, no entanto, menor emissão de CO₂, bem como menores emissões de CO; as concentrações de oxigênio não foram tão distintas, logo não poderia ser usado para se explicar este aparente paradoxo. Provavelmente, os combustíveis aditivados na fase de pré-queima, no limite da compressão (antes da auto-ignição) estejam promovendo maior formação de espécies reativas radicalares, que são responsáveis pelo início do processo de combustão.

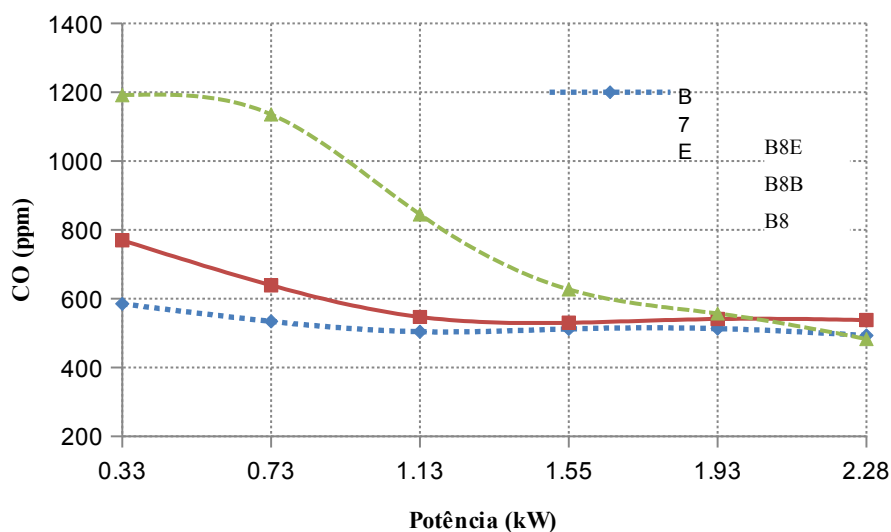


Figura 103 –

Emissões de CO em função da carga aplicada

Os combustíveis aditivados emitiram menor quantidade de CO em 5 das 6 medições de potência quando comparadas ao B8. Para todos os combustíveis testados ocorreu a diminuição nas emissões de CO com o aumento da potência aplicada. Observou-se uma queda acentuada - para todos os combustíveis - no sentido da menor potência até a potência de 1,55 kW. Para a mistura B8E os dados mostraram a menor emissão de CO total. A maior emissão relativa observada foi de: 1292 ppm para o B8, 770 ppm para o B8B e 585 ppm para o B8E, todas anotadas para a menor potência aferida (0,33 kW). A redução na emissão de CO foi mais significativa em cargas baixas, B8E e B8B, 55% e 41%, respectivamente.

Considerando a baixa concentração do aditivo (0,1%), a adição do epóxi(dioxolano) (50) ao diesel B8 revelou bons resultados. O combustível aditivado B8E promoveu menor consumo específico (cerca de 7%), melhorou a combustão promovendo temperaturas mais baixas em quase todas as potências aplicadas, reduziu a emissão de CO₂ em 4 das seis potências aplicadas e restringiu de forma bem contundente a emissão de CO (com redução de 55% a 0,33 kW).

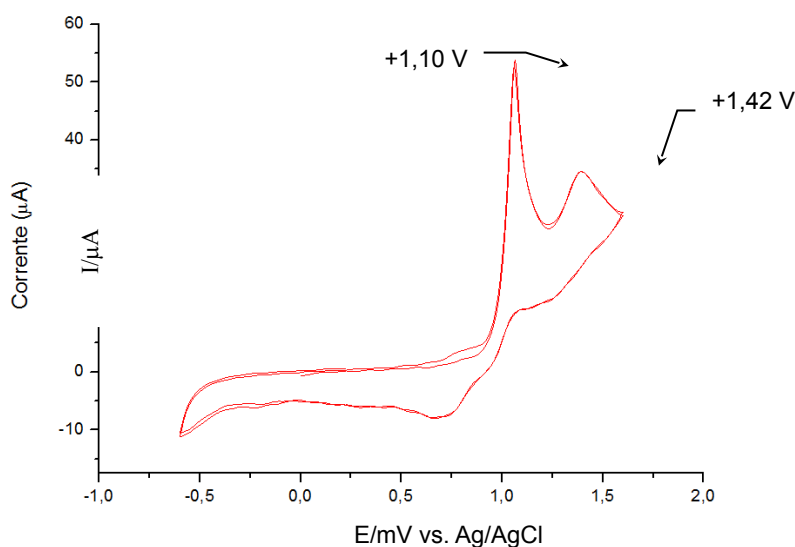
O B8E foi, portanto, o combustível aditivado de melhor desempenho e menores emissões relativas comparadas ao B8 da Petrobrás.

4.9 Avaliação da capacidade antioxidante dos componentes ativos galato de solketila (53), epóxi(dioxolano) (50) e bis,bis(dioxolano) (47)

Comportamento eletroquímico do ácido gálico na VC

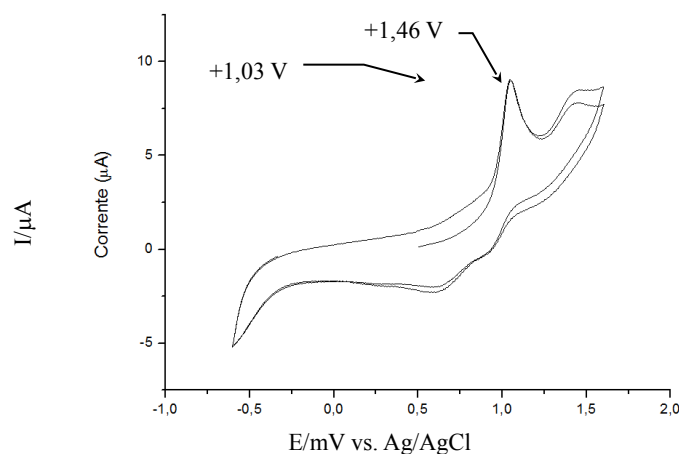
Medidas eletroquímicas preliminares utilizando voltametria cíclica (VC) foram realizadas a fim de investigar o comportamento geral do ácido gálico na superfície dos eletrodos. A **Figura 104** mostra o perfil do voltamograma cíclico obtido para a ácido gálico $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de perclorato de magnésio em acetonitrila $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ realizado com uma janela de potencial entre $-0,6$ e $+1,6 \text{ V}$ numa velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . O primeiro ciclo exibiu claramente dois picos de oxidação bem definidos em $+1,10 \text{ V}$ e $+1,42 \text{ V}$ na varredura direta. Não foram observados picos de redução na varredura inversa.

Figura 104 - Voltamograma cíclico para o ácido gálico $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ em três ciclos.



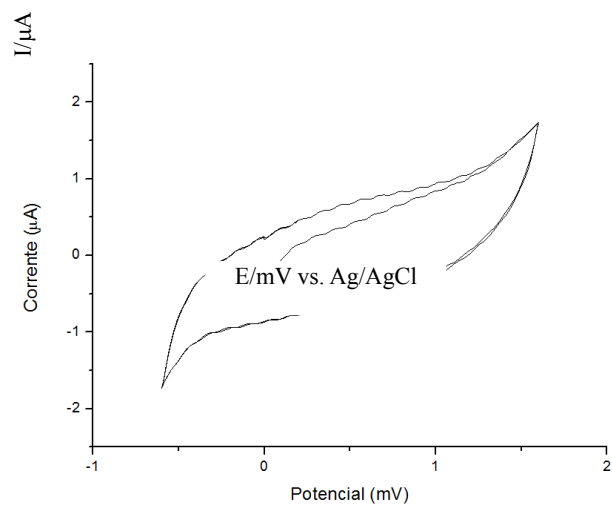
As medidas eletroquímicas utilizando VC foram realizadas sobre os três componentes ativos: galato de solketila (53), epóxi(dioxolano) (50) e bis,bis(dioxolano) (47), a fim de se investigar o comportamento geral de cada pretensão componente ativo. A **Figura 105** (p. 164) mostra o voltamograma cíclico obtido para galato de solketila $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de perclorato de magnésio em acetonitrila $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ realizados com o sensor entre $-0,5$ e $+1,3 \text{ V}$ numa velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . O primeiro ciclo exibiu claramente dois picos de oxidação bem definidos em $+1,03 \text{ V}$ e $+1,46 \text{ V}$ na varredura direta. Não foram observados picos de redução na varredura inversa.

Figura 105 - Voltamograma cíclico para o galato de solketila $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ em dois ciclos.



Os dois picos de oxidação em $+1,03 \text{ V}$ e $+1,46 \text{ V}$ para o galato de solketila quando comparados ao ácido gálico ($+1,10 \text{ V}$ e $+1,42 \text{ V}$) mostram que o galato possui potencial como um componente ativo de um aditivo antioxidante. Seu primeiro pico de oxidação é inferior ao do ácido gálico, sugerindo que ele possa se oxidar antes. O segundo pico, no entanto, acontece em uma voltagem maior. Não se observou nenhum pico de oxidação para os compostos bis,bis-dioxolano (**47**) e epóxi(dioxolano) (**50**). A linha varredura de potencial direta não sofreu nenhuma alteração significativa. Concluiu-se que, ambos os dioxolanos, não se oxidam na escala de potencial aferida. Pelo exposto, os dioxolanos (**47**) e (**50**) não possuem potencial como componentes ativos de um aditivo antioxidante (**Figura 106**).

Figura 106 - Voltamograma cíclico para o bis,bis(dioxolano) (**47**), epóxi(dioxolano) (**50**) ambos com concentração de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e a uma taxa de varredura de 50 mV s^{-1} em três ciclos.



5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A conversão catalítica, em meio heterogêneo ácido, promovida pelo catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, mostrou-se eficiente na reações de acetalização de polióis com cetonas e aldeídos cíclicos e alifáticos. Entretanto, as reações com substratos aromáticos não foram satisfatórias, apresentando baixos rendimentos, baixas conversões, apesar de exibirem boa seletividade. A aplicação do método para a obtenção de acetais, por intermédio de aquecimento convencional, sem a utilização de solventes, demonstrou o potencial do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ em sínteses orgânicas. O método está fundamentado não somente no baixo custo relativo de obtenção do catalisador, mas também sobre sua versatilidade de aplicação, no fácil manuseio e reutilização. Todos estes pontos sustentam sua aplicação em reações de acetalização de cetonas e aldeídos alifáticos e cíclicos.

O método de acetalização desenvolvido foi empregado com êxito para a obtenção do acetal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol ou solketal (**25**) com excelente rendimento, conversão e seletividade. Pelo exposto, o solketal foi utilizado com sucesso na síntese das substâncias alvo bis,bis(dioxolano) (**47**), epóxi(dioxolano) (**50**) e galato de solketila (**53**) componentes ativos para os testes de eficiência em um motor diesel estacionário seguido de testes em voltametria cíclica para avaliação de capacidade antioxidante. Tais compostos mostraram potencial ação como aditivos na redução de gases CO e CO_2 , principalmente o epóxi(dioxolano) (**50**). Os componentes ativos foram ainda capazes de diminuir a temperatura de exaustão e o consumo específico em relação ao diesel S-10 (B8) (comercial). Para se consolidar como potenciais componentes ativos na composição de um aditivo, as substâncias testadas devem ser avaliadas em concentrações superiores àquela testada no presente trabalho, além de ensaios com o biodiesel B100. A determinação das características físico-químicas dos componentes ativos torna-se imperativo. Estes dados poderiam sustentar discussões e conclusões mais precisas sobre as ações dos componentes ativos nas fases de combustão dos combustíveis aditivados B8B e B8E.

O composto galato de solketila (**53**) apresentou potencial como um componente ativo antioxidante. A presença de um pico de oxidação com voltagem inferior ao ácido gálico revela sua capacidade como uma substância antioxidante promissora e sua aplicação em conjunto com o epóxi(dioxolano) (**50**) serão testadas.

6 REFERÊNCIAS

ABDULLAH, Mohd Fareez Edzuan; ZHING, Sim Shu; BUGIK, Clarence Bilong. Biodiesel unsaturation degree effects on diesel engine NO_x emissions and cotton wick flame temperature. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, 2017. p. 01041.

ABNT, INMETRO; SBM, PROGRAMA RH-METROLOGIA. Guia para a expressão da incerteza de medição. **3ª Edição brasileira, Rio de Janeiro**, 2003.

AKHLAGHI, Shahin et al. Deterioration of automotive rubbers in liquid biofuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1238-1248, 2015.

ALI, Obed M. et al. Analysis of blended fuel properties and cycle-to-cycle variation in a diesel engine with a diethyl ether additive. **Energy Conversion and Management**, v. 108, p. 511-519, 2016.

ALI, Obed Majeed et al. Effects of different chemical additives on biodiesel fuel properties and engine performance. A comparison review. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, 2016.

ALI, Sami H. et al. Potential biofuel additive from renewable sources—kinetic study of formation of butyl acetate by heterogeneously catalyzed transesterification of ethyl acetate with butanol. **Bioresource technology**, v. 102, n. 21, p. 10094-10103, 2011.

ALPTEKIN, Ertan. Emission, injection and combustion characteristics of biodiesel and oxygenated fuel blends in a common rail diesel engine. **Energy**, v. 119, p. 44-52, 2017.

ANASTAS, Paul T.; KIRCHHOFF, Mary M.; WILLIAMSON, Tracy C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1, p. 3-13, 2001.

ANASTAS, Paul T.; ZIMMERMAN, Julie B. Peer reviewed: design through the 12 principles of green engineering. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 5, p. 94A-101A, 2003.

ANET, F. A. L. et al. Conformational analysis of medium-ring ketones. **Tetrahedron**, v. 30, n. 12, p. 1629-1637, 1974.

ANUAR, Mohd Razealy; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 208-223, 2016.

Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA). **Anuário da Indústria Automobilística Brasileira 2016**. Disponível em <http://www.anfavea.com.br>. Acesso em: dezembro de 2016.

ATC, “**ATC Document 113 - Fuel Additives: Uses and Benefits**”. 2013. Disponível em: <https://www.atc-europe.org/public/Doc113%202013-10-01.pdf>. Acesso em: 14/07/2016.

AUSCHRA, Clemens et al. **Additive for biodiesel and biofuel oils**. U.S. Patent n. 6,409,778, 25 jun. 2002.

AYOUB M. e ABDULLAH, A. Z.; Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry; **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, 2671-2686, 2012.

BAN-WEISS, George A. et al. A numerical investigation into the anomalous slight NO_x increase when burning biodiesel; a new (old) theory. **Fuel processing technology**, v. 88, n. 7, p. 659-667, 2007.

BARBOSA, Ana Cristina Lopes et al. Teores de isoflavonas e capacidade antioxidante da soja e produtos derivados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 921-926, 2006.

BARBOSA, Ronald Leite, **Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel**. (Dissertação). 2006; 55p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, área de concentração Máquinas e Automação Agrícola da Universidade Federal de Lavras.

BARBOSA, Sandro L. et al. Benzyl benzoate and dibenzyl ether from of benzoic acid and benzyl alcohol under microwave irradiation using a SiO₂-SO₃ H catalyst. **Catalysis Communications**, v. 68, p. 97-100, 2015.

BEHR, Arno *et al.* Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 13-30, 2008.

BOLANHO, Beatriz C. **Compostos bioativos e potencial antioxidante em derivados de soja**. (Dissertação). 2010; 86f. Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR.

BONDIOLI, P. A. Gasparoli, L.D. BELLA, T.; Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods, **European Journal of Lipid Science and Technology** 104 (12) (2002) 777-784.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003.

CAREY, Francis A.; SUNDBERG, Richard J. **Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms**. Springer Science & Business Media, 2007.

Catálogo eletrônico SIGMA-ALDRICH, 2016; disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com>>; Acesso em: 16 ago. 2016.

CHANDRASEKARAN, Sriraam R. et al. Antioxidants from slow pyrolysis bio-oil of birch wood: Application for biodiesel and biobased lubricants. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 3, p. 1414-1421, 2016.

CHÁVEZ, Flavio; SUÁREZ, Silvia; DÍAZ, Miguel A. Sulfuric acid adsorbed on silica gel. a multipurpose acid catalyst. **Synthetic communications**, v. 24, n. 16, p. 2325-2339, 1994.

CHRISTENSEN, Earl; MCCORMICK, Robert L. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 339-348, 2014.

CLARK, J.; Deswarte, F., eds.; **Introduction to Chemicals from Biomass**, John Wiley & Sons: Chicchester, 2008. Disponível em <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes>> acesso em

12/06/2016.

CLARK, James H. **Catalysis of organic reactions by supported inorganic reagents**. VCH, 1994.

CLARK, James H.; MACQUARRIE, Duncan J. (Ed.). **Handbook of green chemistry and technology**. John Wiley & Sons, 2008.

CLARK, James H.; MACQUARRIE, Duncan J.; TAVENER, Stewart J. The application of modified mesoporous silicas in liquid phase catalysis. **Dalton Transactions**, n. 36, p. 4297-4309, 2006.

CLAYDON, D. "Fuel additives and their application in engines using biofuels." **Goriva i Maziva** 52.1 (2013): 41-52.

CLAYDEN, Jonathan; GREEVES Nick; WARREN, Stuart; WORTHERS, Peter. **Organic Chemistry**. sl: Oxford University Press, 2001.

CLIMENT, Maria J.; CORMA, Avelino; IBORRA, Sara. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 516-547, 2014.

CLUGSTON, Donald Maurice. **Mass Spectrometry of Organic Compounds Part I. Oxygenated Quinolines and Furoquinoline Alkaloids Part II. Lobinaline and its Hofmann Degradation Products**. 1966. Tese de Doutorado.

CÓNSUL, Julia María Díaz et al. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. **Química nova. São Paulo. Vol. 27, n. 3,(2004), p. 432-440**, 2004.

COON, Marvin D. Reaction products of formals, acetals and ketals with succinic acid or anhydride as lubricating oil and fuel additives. **U.S. Patent n. 3, 910,845**, 7 out. 1975.

CZARNOCKA, Joanna; MATUSZEWSKA, Anna; ODZIEMKOWSKA, Małgorzata. Autoxidation of fuels during storage. **Storage Stability of Fuels**, InTech, Rijeka, Croatia, p. 15-188, 2015.

da SILVA, Carolina XA; GONÇALVES, Valter LC; MOTA, Claudio JA. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 38-41, 2009.

DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: a visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, 32, nº3, p.776-792, 2009.

DAGAUT, P. e GAÏL, S.; Chemical Kinetic Study of the Effect of a Biofuel Additive on Jet-A1 Combustion; **J. Phys. Chem. A**, 2007, *111* (19), pp 3992–4000.

DE OLIVEIRA COSTA, Leonardo et al. **Synergies and Differences of Emissions Monitoring System (OBD) for Otto (Proconve L6) and Diesel (Proconve L6/P7) Vehicles**. SAE Technical Paper, 2015.

DELFORT, Bruno et al. Diesel fuel compounds containing glycerol acetals. **U.S. Patent n.**

6,890,364, 10 maio 2005.

DEUTSCH, J.; Martin, A.; LIESKE H. Investigation on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **J. Catal.** 2007; 245 : 428 – 35.

DONATE, Paulo Marcos; Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa, **Orbital: Eletron. J. Chem.** 6 (2): 101-117, 2014.

DU PREEZ, James C.; Editorial: chemicals and bioproducts from biomass. **Biotechnology for Biofuels**, v. 9, n. 1, p. 233, 2016.

DUBOC, B. The effect of fuel additives on diesel fuel delivery system and combustion performance. 2015. 156 p. (Tese) Doctorate of Philosophy (PhD) in Mechanical Engineering. University College London, Londres.

DUNN, R.O., Antioxidants for improving storage stability of biodiesel, **Biofuels, Bioproducts and Biorefining** 2 (4) (2008) 304–318.

ENDALEW, Abebe K.; KIROS, Yohannes. Catalytic Autoxidation of Fatty Acid Methyl Esters from Jatropha Oil. **Journal of Fuels**, v. 2014, 2014.

ESTEBAN, Jesús; GARCÍA-OCHOA, Félix; LADERO, Miguel. Solventless synthesis of solketal with commercially available sulfonic acid based ion exchange resins and their catalytic performance. **Green Processing and Synthesis**, v. 6, n. 1, p. 79-89, 2017.

FAYYAZBAKHS, Ahmad; PIROUZFAR, Vahid. Investigating the influence of additives-fuel on diesel engine performance and emissions: Analytical modeling and experimental validation. **Fuel**, v. 171, p. 167-177, 2016.

FERGUSON, Colin R.; KIRKPATRICK, Allan T. **Internal combustion engines: applied thermosciences**. John Wiley & Sons, 2015.

FERREIRA, Rafael de Queiroz. **Desenvolvimento e aplicação de um novo ensaio para a determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de compostos modelo e de matrizes complexas**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FERREIRA, Sérgio L. et al. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 539-545, 2008.

GALADIMA, A. Muraza, O. Waste Biomass, Sustainable Production of Glycerol Carbonate from By-product in Biodiesel, **Plant Valor** (2017) 8: 141.

GARCFA, Héctor; GARCIA, Ose I.; FRAILE, Jose M. Solketal: Green and catalytic synthesis and its classification as a solvent: 2, 2-dimethyl-4-hidroxymethyl-1, 3-dioxolane, an interesting green solvent produced through heterogeneous catalysis. **Chimica oggi**, v. 26, n. 3, p. 10-12, 2008.

GARCÍA, M. et al. Antioxidants for biodiesel: Additives prepared from extracted fractions of bio-oil. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 407-414, 2017.

GARLAPATI, Vijay Kumar; SHANKAR, Uttara; BUDHIRAJA, Amrita. Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. **Biotechnology Reports**, v. 9, p. 9-14, 2016.

GATES, Paul J. et al. Structural elucidation studies of erythromycins by electrospray tandem mass spectrometry. **Rapid communications in mass spectrometry**, v. 13, n. 4, p. 242-246, 1999.

GOLDEMBERG José; O FIM da era do petróleo? **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 18 jan. 2016. Caderno 1, p.2.

GOMES, Simone et al. Análise da concentração mássica de materiais particulados provenientes da combustão de diesel e biodiesel Analysis of the mass concentration of particulate matter from the combustion of diesel and biodiesel. **Ambiência**, v. 9, n. 2, p. 335-348, 2013.

GOTTLIEB, Otto Richard. **Introdução à espectrometria de massa das substâncias orgânicas**. Diretoria de Bibliografia e Documentação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1968.

GROYSMAN, A., Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels, DOI 10.1007/978-94-007-7884-9_2, Springer Science and Business Media Dordrecht 2014.

GUEDES, Carmen Luisa Barbosa et al. Evaluation of biofuel derived from lignocellulosic biomass fast pyrolysis bio-oil for use as gasoline additive. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HANCOCK, R. A.; Leeves, N. J., e P. F. Nicks, “Studies in autoxidation. Part I. The volatile by-products resulting from the autoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters,” **Progress in Organic Coatings**, vol. 17, no. 3, pp. 321–336, 1989.

HASEEB, A. S. M. A. et al. Compatibility of automotive materials in biodiesel: a review. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 922-931, 2011.

HEBBAL, O. D.; REDDY, K. Vijayakumar; RAJAGOPAL, K. Performance characteristics of a diesel engine with deccan hemp oil. **Fuel**, v. 85, n. 14, p. 2187-2194, 2006.

HOEKMAN, S. Kent; ROBBINS, Curtis. Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 237-249, 2012.

İLERI, Erol; KOÇAR, Günnur. Effects of antioxidant additives on engine performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with canola oil methyl ester–diesel blend. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 145-154, 2013.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 154-163, 2014.

JERMY, B. Rabindran; PANDURANGAN, A. Al-MCM-41 as an efficient heterogeneous catalyst in the acetalization of cyclohexanone with methanol, ethylene glycol and pentaerythritol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, n. 1, p. 184-192,

2006.

JERMY, B. Rabindran; PANDURANGAN, Appl. H 3 PW 12 O 40 supported on MCM-41 molecular sieves: An effective catalyst for acetal formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, n. 2, p. 185-192, 2005.

KALAM, M. A. e MAJSUKI, H. H.; Use of an additive in biofuel to evaluate emissions, engine component wear and lubrication characteristics; **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering**; Vol 216, Issue 9, pp. 751 – 757, 2005.

KAPILAN, N.; MOHANAN, P.; REDDY, R. P. **Performance and emission studies of diesel engine using diethyl ether as oxygenated fuel additive**. SAE Technical Paper, 2008.

KARABEKTAS, Murat; HOSOZ, Murat. Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol–diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 34, n. 6, p. 1554-1559, 2009.

KARAVALLAKIS, Georgios; STOURNAS, Stamos. Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends†. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 6, p. 3682-3686, 2010.

KAUTZ, Jacqueline et al. Condensation Reaction of glycerol and carbonyl compounds: synthesis, characterization, and derivatization for liquid crystals. **Química Nova**, v. 38, n. 8, p. 1053-1062, 2015.

KUMAR, Niraj. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. **Fuel**, 2016.

KUMARATHASAN R., A. B. Rajkumar, N. R. Hunter, and H. D. Gesser, “Autoxidation and yellowing of methyl linolenate,” **Progress in Lipid Research**, vol. 31, no. 2, pp. 109–126, 1992.

LIOTTA F. J. e MONTALVO D. M. The effect of oxygenated fuels on emissions from a modern heavy-duty diesel engine. **SAE paper** 932734, 1993.

LI, Ruina et al. Effects of cetane number improvers on the performance of diesel engine fuelled with methanol/biodiesel blend. **Fuel**, v. 128, p. 180, 2014.

LUQUE, Rafael et al. Biofuels: a technological perspective. **Energy & Environmental Science**, v. 1, n. 5, p. 542-564, 2008.

MAKSIMOV, A. L. et al. Synthesis of the components of engine fuels on the basis of renewable raw materials: Trends and prospects. **Petroleum Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 325-331, 2010.

MANJUNATHAN, et al. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite; **Journal of Molecular Catalysis**, 396, p. 47-54, 2015.

MCNUTT, Josiah et al. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 63-

76, 2017.

MIGLIAVACCA, Daniela Montanari et al. Metallic elements and isotope of Pb in wet precipitation in urban area, South America. **Atmospheric Research**, v. 107, p. 106-114, 2012.

MILLER, Dennis J. et al. Process for production of a composition useful as a fuel. **U.S. Patent n. 7,321,052**, 22 jan. 2008.

Ministério do Meio Ambiente (MMA) e Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama). **Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários 2013, Relatório Final**. Disponível em: http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Inventario_de_Emissoes_por_Veiculos_Rodoviaros_2013.pdf. Acesso em: 11/07/2016.

MOFIJUR, M. et al. Role of biofuel and their binary (diesel–biodiesel) and ternary (ethanol–biodiesel–diesel) blends on internal combustion engines emission reduction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 265-278, 2016.

MOLLENHAUER, Klaus; TSCHÖKE, Helmut (Ed.). **Handbook of diesel engines**. Springer Science & Business Media, 2010.

MOTA, C. J. A. e PESTANA, C. F. M.; Co-produtos da produção de biodiesel; **Rev. Virtual Quím.** V. 3, p. 416-425, 2011.

MOTA, Claudio J. A. *et al.* Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2733-2736, 2010.

NABI, Md Nurun; AKHTER, Md Shamim; SHAHADAT, Mhia Md Zaglul. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 3, p. 372-378, 2006.

NANDA, Malaya R. et al. A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: Catalyst screening. **Applied Energy**, v. 123, p. 75-81, 2014.

NANDA, Malaya R. et al. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1022-1031, 2016.

NANDA, Malaya R. et al. Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. **Fuel**, v. 117, p. 470-477, 2014.

NANDAN, Devaki et al. Acid functionalized carbon–silica composite and its application for solketal production. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 179, p. 182-190, 2013.

NARKHEDE, Nilesh; PATEL, Anjali. Room temperature acetalization of glycerol to cyclic acetals over anchored silicotungstates under solvent free conditions. **RSC Advances**, v. 4, n. 37, p. 19294-19301, 2014.

NIMSE, Satish Balasaheb; PAL, Dilipkumar. Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms. **Rsc Advances**, v. 5, n. 35, p. 27986-28006, 2015.

OGER, Nicolas et al. Graphene-promoted acetalisation of glycerol under acid-free conditions. **Green Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1531-1537, 2016.

OKOYE, P. U.; HAMEED, B. H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 558-574, 2016.

OLIVEIRA, Alex et al. Combustion characteristics, performance and emissions from a diesel power generator fuelled by B8-ethanol blends. **Fuel Processing Technology**, v. 139, p. 67-72, 2015.

OPRESCU, Elena-Emilia et al. Green synthesis of cyclohexanone glycerol ketal catalyzed by a solid superacid. **Analele Universitatii "Ovidius" Constanta-Seria Chimie**, v. 23, n. 1, p. 72-76, 2012.

OPRESCU, Elena-Emilia et al. Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel. **Fuel processing technology**, v. 110, p. 214-217, 2013.

OZORIO, Leonardo P. *et al.* Reactivity of glycerol/acetone ketal (solketal) and glycerol/formaldehyde acetals toward acid-catalyzed hydrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 5, p. 931-937, 2012.

PACHECO, Marina Torres *et al.* A review of emissions and concentrations of particulate matter in the three major metropolitan areas of Brazil. **Journal of Transport & Health**, 2017.

PARDEDE, Ria; BATTS, B. D. The chemical composition of a jet fuel sediment formed by microbiological action. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1132-1138, 1996.

PAUL, Gaurav; DATTA, Ambarish; MANDAL, Bijan Kumar. Numerical Investigation of the Performance and Emission Characteristics of a CI engine using Diesel and its blends with Ethanol and Jatropa Biodiesel. **Int. J. Curr. Eng. Technol.**, v. 3, p. 5-9, 2014.

PAWAR, Radheshyam R.; JADHAV, Sumit V.; BAJAJ, Hari C. Microwave-assisted rapid valorization of glycerol towards acetals and ketals. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 61-66, 2014.

PEDERSEN, C. J. Mechanism of antioxidant action in gasoline. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 48, n. 10, p. 1881-1884, 1956.

PEREIRA, Roberto Guimarães et al. Sustainability and mitigation of greenhouse gases using ethyl beef tallow biodiesel in energy generation. **Journal of Cleaner Production**, v. 29, p. 269, 2012.

PINTO, Bianca P. *et al.* Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. **Fuel**, v. 168, p. 76-80, 2016.

PRANKL, H., *et al.* "Stability of biodiesel used as a fuel for diesel engines and heating

systems, presentation of BIOSTAB project results." **Graz, Austria**, July 3 (2003).

Programa Interministerial do Governo Federal Brasileiro e Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), **Contribuição do Brasil para Evitar a Mudança do Clima**. Disponível em: <http://www.mct.gov.br>.

RAHMAT, Norhasyimi; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; MOHAMED, Abdul Rahman. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 987-1000, 2010.

RAKOPOULOS, C. D. *et al.* Comparative performance and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. **Energy conversion and management**, v. 47, n. 18, p. 3272-3287, 2006.

RAMALHO, Valéria Cristina; JORGE, Neuza. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755, 2006.

RAMOS, L. P. Anais do Congresso Brasileiro de Soja. **Centro Nacional de Pesquisa de Soja**, p. 233, 1999.

RASHED, M. M. *et al.* Improving oxidation stability and NO_x reduction of biodiesel blends using aromatic and synthetic antioxidant in a light duty diesel engine. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 273-284, 2016.

RASHED, M. M. *et al.* Study of the oxidation stability and exhaust emission analysis of Moringa olifera biodiesel in a multi-cylinder diesel engine with aromatic amine antioxidants. **Renewable Energy**, v. 94, p. 294-303, 2016.

REDDY, Padigapati S. *et al.* Acetalisation of glycerol with acetone over zirconia and promoted zirconia catalysts under mild reaction conditions; **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 377-381, 2011.

REIS, A. *et al.* Tandem mass spectrometry of intact oxidation products of diacylphosphatidylcholines: evidence for the occurrence of the oxidation of the phosphocholine head and differentiation of isomers. **Journal of mass spectrometry**, v. 39, n. 12, p. 1513-1522, 2004.

RIBAS, Wellington Ferreira *et al.* Influência do combustível (diesel e biodiesel) e das características da frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba, Paraná, nas emissões de NO_x. **Eng Sanit Ambient**, v. 21, n. 3, p. 437-445, 2016.

RIBEIRO, Núbia M. *et al.* The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: a review. **Energy & fuels**, v. 21, n. 4, p. 2433-2445, 2007.

RITTER, Clyde. **Bio-additive for diesel fuel jet fuel, other fuels and lubricants**. U.S. Patent Application n. 13/726,584, 25 dez. 2012.

ROYON, D.; LOCATELLI, S.; GONZO, E. E. Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 1, p. 88-92, 2011.

RUBIN E. M., Genomics of cellulosic biofuels, **Nature**, 454, 841-845, 2008.

RUIZ, Diego A. **Fuel additive**. U.S. Patent n. 7,699,900, 20 abr. 2010.

RYU, Kyunghyun. Effect of antioxidants on the oxidative stability and combustion characteristics of biodiesel fuels in an indirect-injection (IDI) diesel engine. **Journal of mechanical science and technology**, v. 23, n. 11, p. 3105-3113, 2009.

ŞAHİN, Selin et al. Effects of natural antioxidants in the improvement of corn oil quality: olive leaf vs. lemon balm. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 52, n. 2, p. 374-380, 2017.

SAN KONG, Pei; AROUA, Mohamed Kheireddine; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 533-555, 2016.

SHAAFI, T.; VELRAJ, R. Influence of alumina nanoparticles, ethanol and isopropanol blend as additive with diesel–soybean biodiesel blend fuel: combustion, engine performance and emissions. **Renewable Energy**, v. 80, p. 655-663, 2015.

SHAHIR, V. K.; JAWAHAR, C. P.; SURESH, P. R. Comparative study of diesel and biodiesel on CI engine with emphasis to emissions — A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 686-697, 2015.

SHIRANI, Mahboube; GHAZIASKAR, Hassan S.; XU, Chunbao Charles. Optimization of glycerol ketalization to produce solketal as biodiesel additive in a continuous reactor with subcritical acetone using Purolite® PD206 as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 206-211, 2014.

SILVA, Adilson C. et al. Technology transfer process from university to industry: a case study involving of glycerol conversion. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1852-1855, 2011.

SILVA, Paulo HR; GONÇALVES, Valter LC; MOTA, Claudio JA. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel. **Bioresource technology**, v. 101, n. 15, p. 6225-6229, 2010.

SILVEIRA, C.V.; Trevisan, M.T.S.; Rios, J.B.; Erben, G.; Haubner, R.; Pfundstein,; e Owen, B. R. W.; Secondary plant substances in various extracts of the leaves, fruits, stem and bark of *Caraipa densifolia* Mart.; **Food. Chem. Toxicol.**; 48, 1597, 2010.

SINGH, Raj K. et al. Study of a novel phenolic-ester as antioxidant additive in lube, biodiesel and blended diesel. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 27-31, 2016.

SMITH, Michael B.; MARCH, Jerry. **March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure**. John Wiley & Sons, 2007.

SOLOMONS, Graham e FRYHLE T., B. *Química Orgânica - Vol. 2, 10ª Ed.*. LTC, (2012) VitalBook file 2017.

STEPHEN, H. e STOLDT, H. D., **Esters derived from vegetable oils used as additives for fuels**

STICK, Robert V. **Carbohydrates: the sweet molecules of life**. Academic press, 2001.

SUNG, C. J.; LAW, C. K. Dominant chemistry and physical factors affecting NO formation and control in oxy-fuel burning. In: **Symposium (International) on Combustion**. Elsevier, 1998. p. 1411-1418.

SURIYAPRAPADILOK, Narinthorn; KITIYANAN, Boonyarach. Synthesis of solketal from glycerol and its reaction with benzyl alcohol. **Energy Procedia**, v. 9, p. 63-69, 2011.

TRIFOI, Anuța Roxana; AGACHI, Paul Șerban; PAP, Timea. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 804-814, 2016.

TRINDADE, Magno Aparecido Gonçalves; STRADIOTTO, Nelson Ramos; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Corantes marcadores de combustíveis: legislação e métodos analíticos para detecção. **Química Nova**, p. 1683-1691, 2011.

TULCAN, Oscar Edwin Piamba. **Estudo do desempenho do grupo motor-gerador alimentado com diferentes misturas dieselbiocombustíveis e avaliação de emissões**. 2009. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado apresentada ao Programa Francisco Eduardo Mourão Saboya de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFF como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Engenharia Mecânica.

TYSON, K.S. (Sep 2001). *Biodiesel--Clean, Green Diesel Fuel: Great Fleet Fuel Gaining Popularity Rapidly* (DOE/GO--102001-1449). United States: National Renewable Energy Laboratory.

UMBARKAR, Shubhangi B. et al. Acetalization of glycerol using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 310, n. 1, p. 150-158, 2009.

US 5730029 A. 26 fev. 1997, 24 mar. 1998.

VARATHARAJAN, K.; CHERALATHAN, M.; VELRAJ, R. Mitigation of NO_x emissions from a jatropha biodiesel fuelled DI diesel engine using antioxidant additives. **Fuel**, v. 90, n. 8, p. 2721-2725, 2011.

VARELLA, Carlos Alberto Alves; SANTOS, Gilmar de Souza. Noções Básicas de Motores Diesel. **Apontamentos de Aula. UFRJ**, 2010.

VELMURUGAN, K.; SATHIYAGNANAM, A. P. Impact of antioxidants on NO_x emissions from a mango seed biodiesel powered DI diesel engine. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 1, p. 715-722, 2016.

VERNASQUI, Laís Gimenes. **Análise do fenol por voltametria cíclica: eletrodos compósitos de resina epoxídica, grafite e óxidos de metal**. 2017. Tese de Doutorado.

VICENTE, Gemma et al. Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. **Green Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 899-907, 2010.

WATSON, J. Throck; SPARKMAN, O. David. **Introduction to mass spectrometry: instrumentation, applications, and strategies for data interpretation**. John Wiley &

Sons, 2007.

XING-CAI, Lü et al. Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol–diesel blend fuel. **Fuel**, v. 83, n. 14, p. 2013-2020, 2004.

YAAKOB, Zahira et al., A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136-153, 2014.

ZARD, Samir S., Some Aspects of the Chemistry of Nitro Compounds. **Helvetica Chimica Acta**, v. 95, 1730-1757, 2012.

ZHOU, Jian; XIONG, Yun; LIU, Xiao. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. **Fuel**, v. 188, p. 61-68, 2017.

ZULETA, Ernesto C. et al. The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 12, p. 2159-2175, 2012.